

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

Филатов Александр Андреевич

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

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических производств Химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Зайков Юрий Павлович

Официальные оппоненты: **Кушхов Хасби Билялович**,
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ
ВО «Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова»,
г. Нальчик, заведующий кафедрой
неорганической и физической химии;

Ребрин Олег Иринархович,
доктор химических наук, профессор, ФГАОУ
ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина», г. Екатеринбург, заведующий
кафедрой физико-химических методов
анализа;

Агафонов Сергей Николаевич,
кандидат технических наук, ФГБУН
Институт металлургии Уральского отделения
Российской академии наук, г. Екатеринбург,
старший научный сотрудник лаборатории
редких тугоплавких металлов.

Защита состоится 15 ноября 2022 г. в 14:00 ч. на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,

<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=3844>

Автореферат разослан «_____» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. 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.

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. Несмотря 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, замены или регенерации реакционной солевой смеси из-за накопления в ней оксидов. Следовательно, поиск и разработка энергоэффективной и ресурсосберегающей технологии получения лигатур Al-Zr представляются актуальными.

Одним из перспективных методов является получение лигатур Al-Zr при электролизе оксидно-фторидных расплавов с использованием в качестве источника циркония его оксида, который расходуется в результате электролиза. 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).

Для установления параметров получения лигатуры Al-Zr требуется всестороннее изучение физико-химических свойств расплавов на основе KF-NaF-AlF₃ с добавками ZrO₂, а также параметров электролитического и алюмотермического восстановления в исследуемых расплавах ZrO₂.

Степень разработанности темы исследования

На сегодняшний день известны работы по получению лигатур Al-Zr при электролизе криолит-глиноземного расплава с добавками ZrO₂ при температуре выше 950°C, в том числе, в промышленных электролизерах для производства алюминия. Исследования носили поисковый характер и не получили дальнейшего развития ввиду относительно высокой температуры процесса, отсутствия полного представления о физико-химических процессах при растворении ZrO₂ и электровосстановления циркония. В то

же время для электролитического получения алюминия и его лигатур при пониженных температурах (700-800°C) активно исследуют расплавы на основе системы KF-AlF_3 . Экспериментальные данные относительно физико-химических процессов, протекающих при электролизе данных расплавов с добавкой ZrO_2 , 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 $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$.

Основные задачи исследования:

- определение растворимости и установление механизма растворения ZrO_2 в расплавах KF-AlF_3 , NaF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 ;

- изучение закономерностей электровосстановления ионов циркония и алюминия из расплавов на основе систем $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками ZrO_2 и определение параметров электролитического получения лигатур Al-Zr ;

- изучение закономерностей алюмотермического восстановления ZrO_2 в расплавах KF-AlF_3 , NaF-AlF_3 и 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 ZrO_2 в расплавах на основе KF-AlF_3 , NaF-AlF_3 и 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 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 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 ZrO_2 и температуре 800°C.

5. Определена модифицирующая способность лигатуры $\text{Al-Zr}(11)$ на при-мере 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 ZrO₂. 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-AlF₃, NaF-AlF₃ и KF-NaF-AlF₃ с добавками ZrO₂. Для определения параметров синтеза лигатуры Al-Zr с заданным содержанием циркония требуются данные о растворимости ZrO₂ в исследуемых расплавах, а также параметры алюмотермического и электролитического восстановления растворенного в расплавах ZrO₂. Для этого при помощи комплекса физико-химических методов были изучены закономерности растворения ZrO₂ в исследуемых расплавах и синтеза лигатур Al-Zr.

Температуры ликвидуса исследуемых расплавов измеряли методами термического анализа, закономерности растворения ZrO₂ изучали методами изотермического насыщения, термогравиметрического анализа (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) и рентгенофазового анализа (РФА). Закономерности электровосстановления циркония и алюминия исследовали методами стационарной поляризации, циклической хроновольтамперометрии и потенциостатического электролиза с использованием PGSTAT AutoLab 302N и ПО Nova 1.11. Закономерности алюмотермического и электролитического получения сплавов и лигатур Al-Zr в исследуемых расплавах проводили методом высокотемпературного синтеза. Для определения состава и изучения структуры полученных сплавов и лигатур Al-Zr использовали методы спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой (ICP), рентгенодифракционного анализа (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM EDX).

Положения, выносимые на защиту:

1. Температуры ликвидуса расплавов KF-AlF₃, NaF-AlF₃ и KF-NaF-AlF₃ с добавками ZrO₂ и значения растворимости ZrO₂ в исследуемых расплавах в диапазоне температур 750-900°C. Механизм растворения ZrO₂ в исследуемых расплавах.
2. Закономерности электровосстановления циркония и алюминия из расплавов KF-AlF₃ с добавками ZrO₂ и Al₂O₃.
3. Закономерности алюмотермического восстановления ZrO₂ в расплавах KF-AlF₃.

4. Закономерности синтеза лигатур Al-Zr при электролизе расплавов KF-AlF₃, NaF-AlF₃ и KF-NaF-AlF₃ с добавками ZrO₂ в зависимости от состава расплава и параметров синтеза.

5. Влияние параметров электролиза расплавов KF-NaF-AlF₃ с добавками ZrO₂ 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 KF-AlF₃, NaF-AlF₃ и KF-NaF-AlF₃ с добавками ZrO₂.

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

Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих научных конференциях:

- VIII и X Международном Конгрессе и Выставке «Цветные металлы и минералы» (Красноярск, 2016, 2018);
- IV и V Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (С.-Петербург, 2016, 2018);
- 27-32-ой Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2017-2022);
- IV-VII 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 Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов (Старый Оскол, 2017);
- XI-XII Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2017, 2019);
- XIV и XV Российских ежегодных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2017, 2018);

- XVIII и XIV Уральской школе-семинаре металлосведов-молосдых ученых (Екатеринбург, 2017, 2018);
- Кластере конференций (Суздаль, 2018); XXI
- Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (С.-Петербург, 2019);
- XVIII Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2020 г);
- Международных научно-технических конференциях молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» ИМТ-2021 (Минск, 2021);
- 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, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, в том числе 8 статей проиндексированы в международных базах Scopus и Web of Science; 2 патента РФ на изобретения.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы ее цели и задачи, определены научная новизна и возможные области применения результатов исследования.

В первой главе методами термического анализа, изотермического насыщения расплава, спектрального анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии и рентгенофазового анализа изучены закономерности растворения ZrO_2 в расплавах на основе систем KF-AlF₃ и NaF-AlF₃.

На рисунке 1 приведена зависимость температуры ликвидуса расплавов KF-AlF₃ от содержания ZrO_2 при мольном отношении [KF]/[AlF₃] равном 1.3 и 1.5. Добавление 1.0 мол.% ZrO_2 в расплав с [KF]/[AlF₃] = 1.3 приводит к повышению температуры его ликвидуса на 113°С (с 625 до 738°С), а аналогичное изменение содержания ZrO_2 в расплаве с [KF]/[AlF₃] = 1.5 – к повышению температуры его ликвидуса на 40°С (с 725 до 765°С). При содержании ZrO_2 выше 1.27 мол. % температура ликвидуса расплавов с [KF]/[AlF₃] = 1.3 становится выше, чем для расплавов с [KF]/[AlF₃] = 1.5. Это может быть обусловлено меньшей растворимостью продукта растворения ZrO_2 в расплаве с [KF]/[AlF₃] = 1.3. 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 расплавах $KF-NaF-AlF_3$. Результаты данных измерений приведены на рисунке 2 в виде зависимостей температуры ликвидуса расплава $KF-NaF-AlF_3$ с $([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.3$ от содержания ZrO_2 и Al_2O_3 .

Введение ZrO_2 в количестве 0.75 мол.%, повышает температуру ликвидуса расплавов $KF-NaF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$ почти на $80^\circ C$. При этом растворимость ZrO_2 в расплавах $KF-NaF-AlF_3$ с добавкой Al_2O_3 и без нее при $800^\circ C$ не превышает 1.0 мол.%.

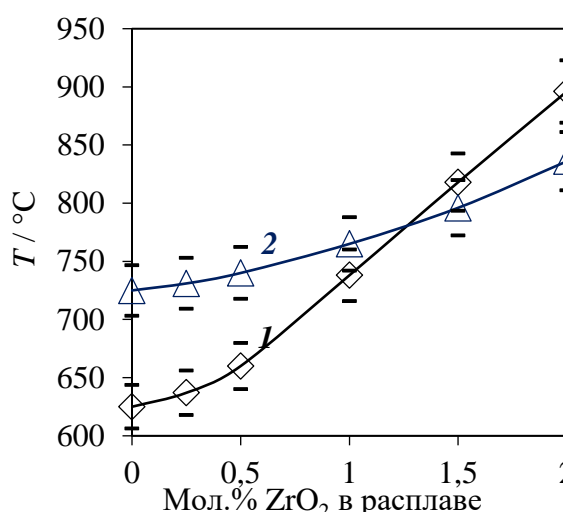


Рисунок 1 – Температуры ликвидуса расплавов $KF-AlF_3$ в зависимости от содержания ZrO_2 при отношении $[KF]/[AlF_3] = 1.3$ (1) и 1.5 (2) мол/мол

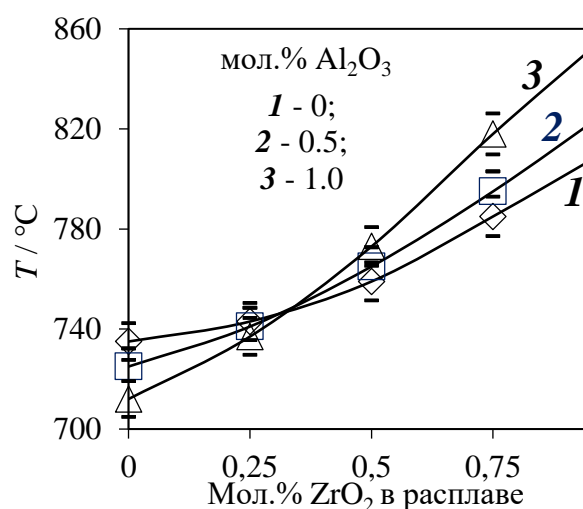


Рисунок 2 – Температуры ликвидуса расплавов $KF-NaF-AlF_3$ в зависимости от содержания ZrO_2 и Al_2O_3 ($([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.3$)

Растворимость и скорость растворения ZrO_2 в расплавах $KF-AlF_3$ и $NaF-AlF_3$ определяли по данным спектрального анализа содержания циркония в образцах расплавов, отобранных через определенные промежутки времени после загрузки в них оксида. На рисунках 3 и 4 приведены результаты, иллюстрирующие изменение содержания циркония в расплаве (в пересчете на ZrO_2) во времени в условиях естественной конвекции расплава. Для всех исследованных расплавов наблюдается общая тенденция достижения полного растворения навесок ZrO_2 за 50-60 мин. Растворимость ZrO_2 в расплаве $KF-AlF_3$ ($[KF]/[AlF_3] = 1.3$) при $750^\circ C$ составила 0.68 ± 0.1 мол.%, в расплаве $NaF-AlF_3$ ($[NaF]/[AlF_3] = 1.3$) при $800^\circ C$ – 0.54 ± 0.04 мол.%.

Из начальных участков полученных зависимостей была оценена скорость растворения навесок ZrO_2 в количестве 0.5, 1.0 и 1.5 мас.% в расплавах $KF-AlF_3$ и $NaF-AlF_3$. Она составила 0.022 мол/мин для расплава

на основе KF-AlF_3 при 750°C и 0.017 мол/мин для расплава NaF-AlF_3 при 800°C . Несмотря на более высокую температуру, скорость растворения ZrO_2 в расплаве NaF-AlF_3 ниже, чем в расплаве KF-AlF_3 , что связано меньшей растворимостью и скоростью растворения Al_2O_3 , являющегося вероятным продуктом растворения ZrO_2 . 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 .

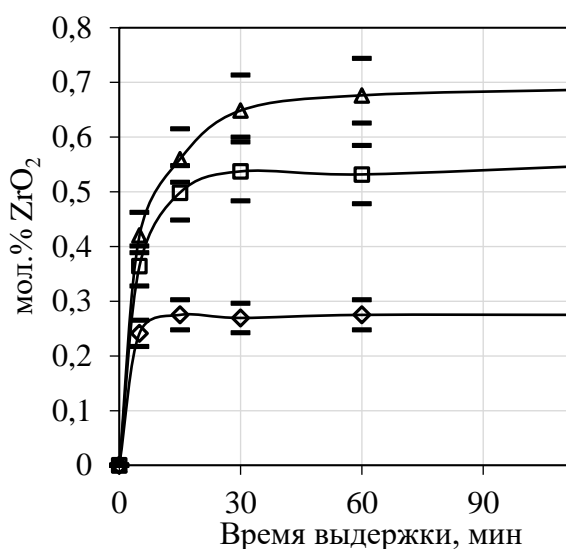


Рисунок 3 – Изменение концентрации ZrO_2 в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) в условиях естественной конвекции при 750°C после введения в него добавок ZrO_2 в количестве мас.% (мол.%): \diamond - 0.5 (0.28), \square - 1.0 (0.56), Δ - 1.5 (0.84)

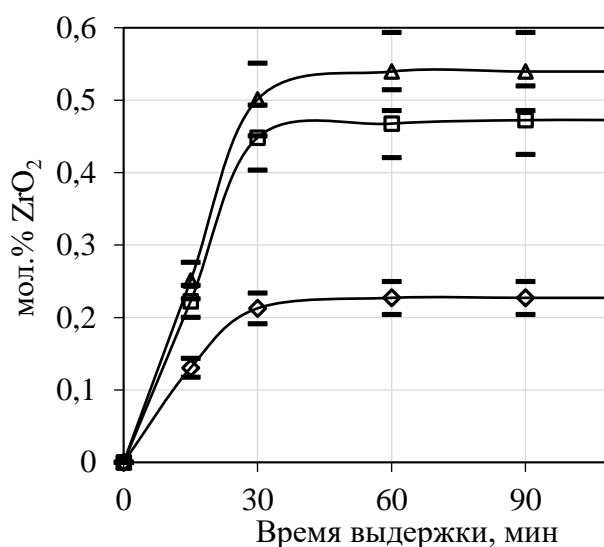


Рисунок 4 – Изменение концентрации ZrO_2 в расплаве NaF-AlF_3 ($[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) в условиях естественной конвекции при 800°C после введения в него добавок ZrO_2 в количестве мас.% (мол.%): \diamond - 0.5 (0.24), \square - 1.0 (0.48), Δ - 1.5 (0.72)

На рисунке 5 приведены результаты изучения тепловых эффектов в расплавах KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 с добавками ZrO_2 методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Независимо от соотношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ начало теплового эффекта в расплавах KF-AlF_3 происходит при температуре 542°C , что соответствует плавлению легкоплавкого соединения KAlF_4 . В расплавах KF-NaF-AlF_3 тепловой эффект наблюдается при температуре 597°C , характеризующий плавление соединения $\text{K}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$. При плавлении смеси $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ наблюдается ряд дополнительных пиков, указывающих на усложнение состава смеси.

Следует отметить, что в ходе нагрева фторидных смесей до температуры плавления заметной убыли массы образцов не наблюдалось. При дальнейшем нагреве смеси до 800°C отмечена незначительная (1.98 %)

потеря массы, связанная по данным масс-спектропии с частичным испарением KAlF_4 .

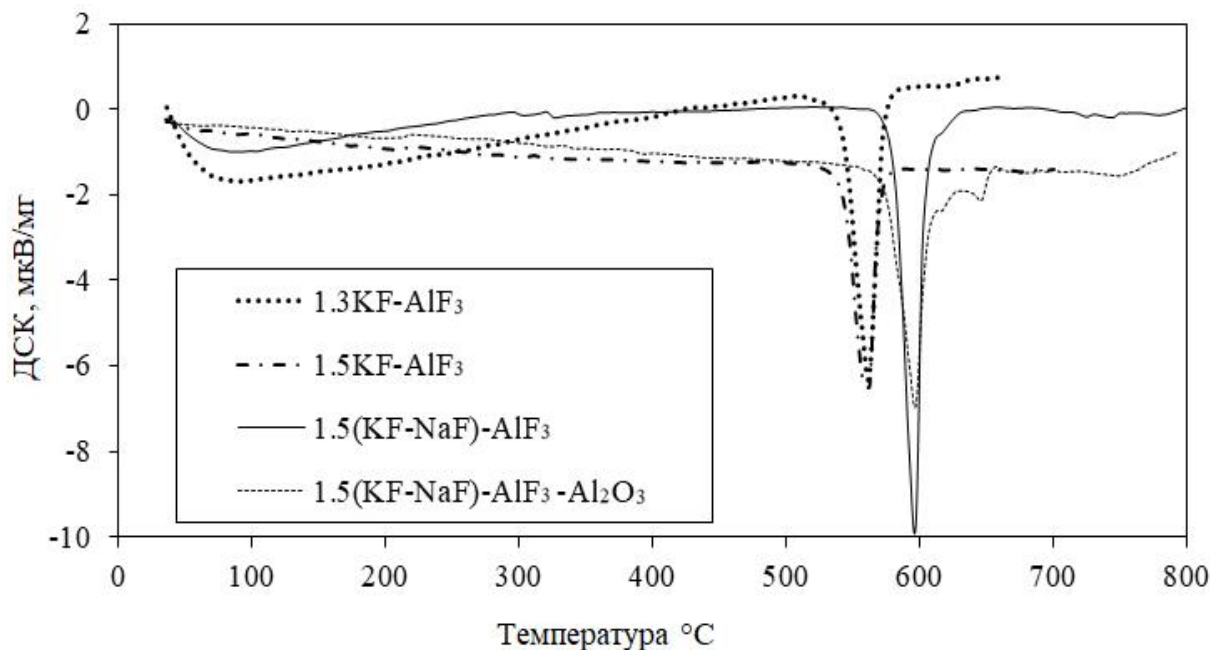


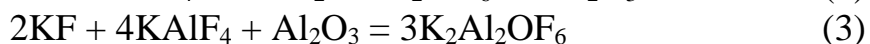
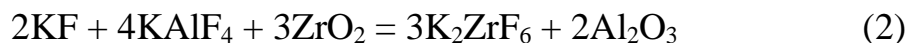
Рисунок 5 – Тепловые эффекты в расплавах KF-AlF_3 , KF-NaF-AlF_3 и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой 1.0 мол. % ZrO_2

По данным рентгенофазового анализа состав плавов $\text{KF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ был представлен соединениями KAlF_4 , K_2ZrF_6 , ZrO_2 , Al_2O_3 , а плавов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ – соединениями KAlF_4 , K_2ZrF_6 , ZrO_2 , Al_2O_3 , K_2NaAlF_6 , $\text{K}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$.

Исходя из полученных результатов растворение ZrO_2 в расплавах на основе системы KF-AlF_3 может быть представлено суммарной реакцией:

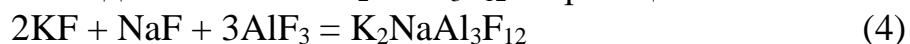


Которая представляет собой две последовательно-параллельные реакции (2) и (3):



Анализируя вышеприведенные реакции, можно предположить, что реакция (1) лимитируется реакцией (3) и должна протекать до тех пор, пока полученный расплав не достигнет предельного содержания Al_2O_3 .

При введении NaF в расплав KF-AlF_3 происходит взаимодействие KF с NaF с образованием соединений типа $\text{K}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$ по реакциям:



Понижение растворимости ZrO_2 при частичной замене KF на NaF в расплавах на основе системы KF-AlF_3 можно объяснить тем, что

растворимость Al_2O_3 при этом также понижается. Фактически это приводит к смещению равновесия реакций (1) и (3) влево.

С учетом данных рентгенофазового анализа значительное (на 50-100°C) повышение температур ликвидуса исследуемых расплавов при добавлении ZrO_2 объясняется усложнением его ионного состава, замедляющее в целом образование оксидно-фторидных комплексов $[\text{Al}_2\text{OF}_6]^{2-}$.

Во второй главе методами циклической хроновольтамперометрии и стационарной поляризации изучены закономерности катодного процесса на вольфраме и стеклоуглероде в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой ZrO_2 при помощи ячейки изображенной на рисунке 6.

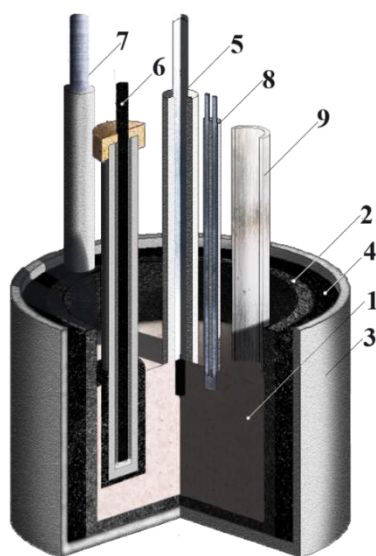


Рисунок 6 – Схема экспериментального реактора

1 – расплав, 2 – графитовый тигель, 3 – охранный алундовый стакан, 4 – графитовая засыпка, 5 – рабочий электрод, 6 – электрод сравнения CO/CO_2 , 7 – токоподвод к тиглю (вспомогательному электроду), 8 – термопара, 9 – трубка для загрузки оксида

На рисунке 7 приведены вольтамперограммы, полученные в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.5 мас.%) с соотношением $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ с добавкой 1.0 мас.% ZrO_2 и без нее. В измерениях в качестве электрода сравнения использовали газовый CO/CO_2 электрод. Для расплава без добавки катодные токи электровосстановления алюминия на стеклоуглеродном электроде появляются при потенциале отрицательнее -1.6 В, а в области потенциалов -1.8...-1.9 В формируется пик **Al**, характеризующий разряд ионов алюминия. Аналогичная картина характерна для вольфрамового электрода.

При введении ZrO_2 в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на катодной ветви вольтамперограмм (рисунок 7), полученных на стеклоуглероде, появляются площадка **Zr** и пик **Al+Zr** при потенциалах -1.4 и -1.6 В, соответственно.

Наличие двух откликов может быть вызвано как электровыделением циркония в две электрохимические стадии, так и разрядом ионов циркония до элементарного циркония и интерметаллидного соединения Al_xZr по следующим реакциям:



Аналогичным образом, разряд ионов циркония на вольфрамовом электроде наблюдается при потенциалах -1.3 и -1.6 В, соответственно (рисунок 7). В целом, электровыделение циркония и алюминия на вольфраме протекает при более положительных потенциалах, чем на стеклоуглероде. Это может объясняться деполяризацией по причине образования интерметаллидных соединений вольфрама как с цирконием, так и с алюминием.

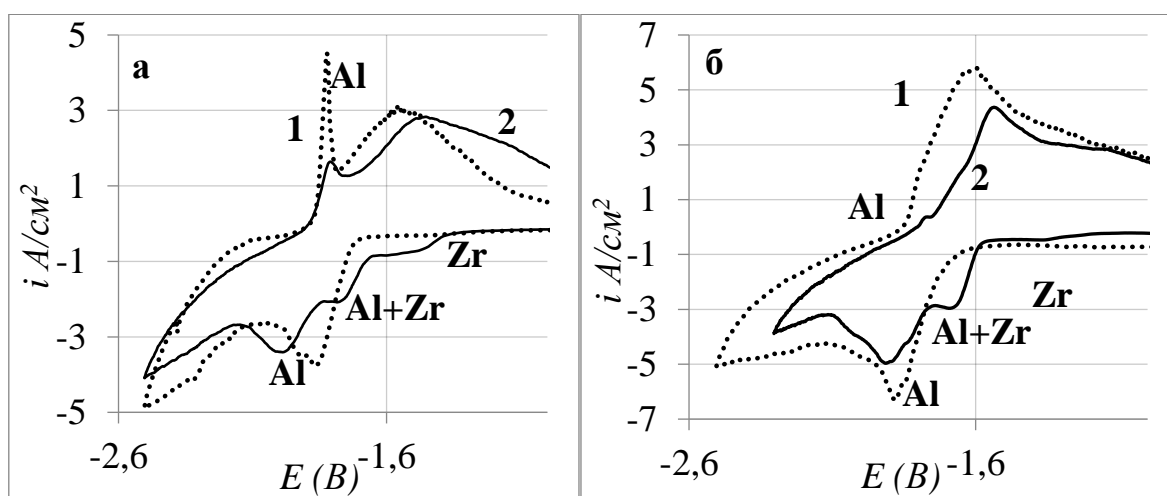


Рисунок 7 – Вольтамперограммы полученные на стеклоуглероде (а) и вольфраме (б) в расплаве $KF-AlF_3-(0.5 \text{ мас.}\%)Al_2O_3$ при температуре $750^\circ C$, без добавки оксида циркония (1) и с добавкой 1.0 мас.% ZrO_2 (2). Скорость развертки потенциала 1 В/с

Стационарные поляризационные кривые (рисунок 8), полученные в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ на стеклоуглероде и вольфраме показывают, что добавление 1.0 мас. % ZrO_2 в расплав приводит к снижению катодного перенапряжения на стеклоуглероде до 0.1-0.2 В в области плотностей тока от 0.07 до 0.50 A/cm^2 и незначительному изменению перенапряжения на вольфраме.

Электровосстановление ионов циркония в стационарных условиях также происходит при потенциалах положительнее потенциалов электровосстановления ионов алюминия, что согласуется с ранее полученными данными.

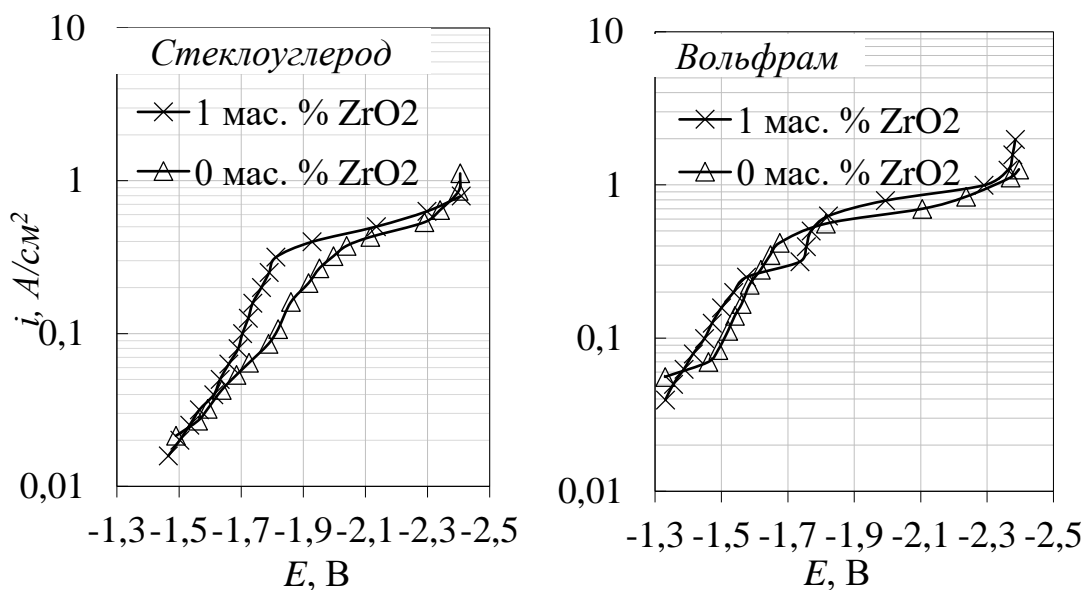


Рисунок 8 – Стационарные поляризационные зависимости на стеклоуглероде и вольфраме в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) при температуре 750°C с разным содержанием ZrO_2

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°C была проведена серия испытаний в реакторе с графитовым анодом и катодами из графита и молибдена. Электролиз был проведен в потенциостатическом режиме при потенциалах -1.4 и -1.6 В, соответствующих катодным пикам **Zr** и **Al+Zr** на вольтамперограммах.

На рисунке 9 приведены анод и катод после окончания потенциостатического электролиза расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при потенциале вольфрамового катода -1.6 В. Видно, что анод в ходе электролиза расходовался, а на катоде сформировался достаточно хорошо сцепленный осадок, состоящий из соли и продукта с металлическим блеском.

На рентгенограмме, помимо компонентов расплава в полученном осадке присутствует соединения Al_3Zr и AlZr_3 , свидетельствующие о совместном разряде ионов циркония и алюминия. Осадок, полученный на графитовом катоде при потенциале катода -1.4 В был представлен дендритами, на 99.5-99.7 % представленными цирконием рисунок 10.

Таким образом, результаты подтверждают электроосаждение циркония при более положительном потенциале в сравнении с потенциалом алюминия. Данный экспериментальный факт дает основание на разработку способа извлечения циркония из его оксида при электролизе расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.



Рисунок 9 – Фотографии электродов и катодного осадка после электролиза

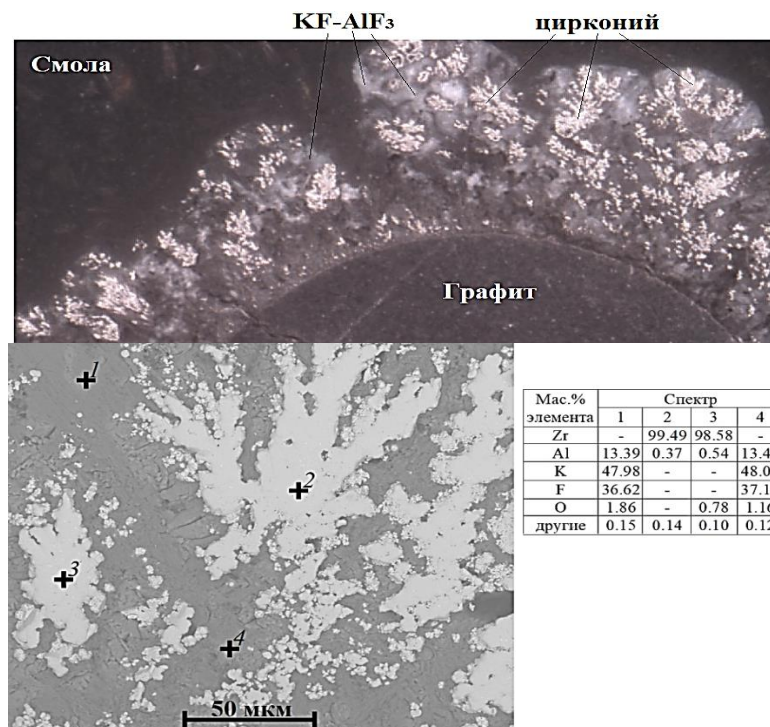


Рисунок 10 – Оптическая фотография и микрофотография поперечного среза графитового катода после электролиза расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при потенциале катода -1.4 В

В третьей главе изучен процесс алюмотермического и электролитического синтеза сплавов и лигатур Al-Zr во фторидных расплавах.

Перед проведением экспериментов по восстановлению циркония из его оксида с помощью электролиза была оценена скорость и степень его алюмотермического восстановления в исследуемых расплавах. На рисунке

11 приведены зависимости содержания циркония в сплавах Al-Zr от времени их синтеза в условиях естественной конвекции в расплаве KF-AlF₃ при 750°C с добавками 0.5 и 1.0 мас. % ZrO₂. Из полученных зависимостей установлено, что достаточно полное восстановление оксида циркония до циркония протекает менее чем за 60 минут синтеза, при дальнейшем увеличении продолжительности синтеза содержание циркония в сплавах остается практически постоянным. Степень извлечения циркония в алюминий в этих условиях составила 54-56%.

Полученные результаты доказывают 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. %.

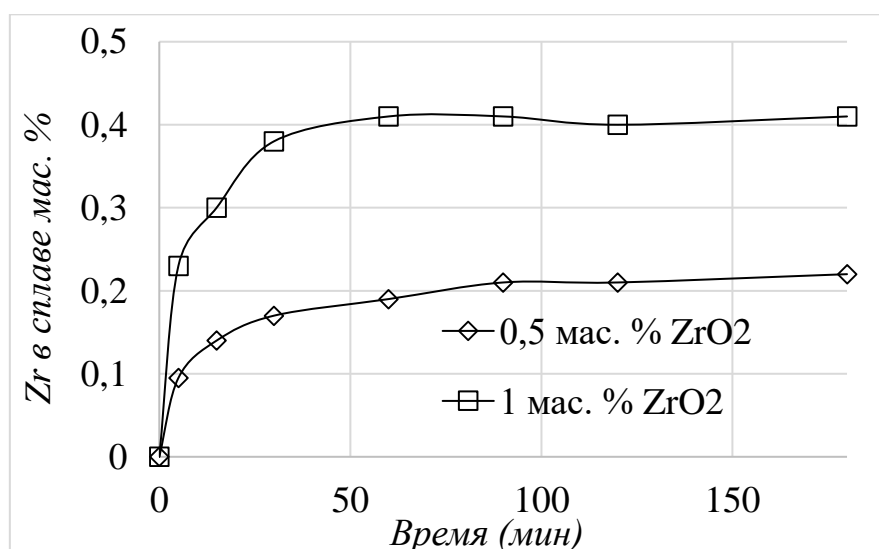


Рисунок 11 – Изменение концентрации Zr в сплаве по данным химического анализа после введения 0.5 (□) и 1.0 (◇) мас. % ZrO₂ в расплав KF-AlF₃ при 750°C в условиях естественной конвекции

С целью повышения содержания циркония в алюминии, а также степени его извлечения, были проведены дополнительные опыты с перемешиванием алюминия. Сравнительные результаты опытов с перемешиванием и без представлены в таблице 1. Несмотря на достигнутую высокую степень извлечения (более 80%), содержание металла в сплаве полученном при помощи перемешивания алюминия остаётся низким (< 1 мас.%). С целью дальнейшего повышения содержания циркония в алюминии 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 была

выбрана катодная плотность тока до 0.7 A/cm^2 Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Таблица 1 – 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	56.8	0.3	81.1
1 (0.74)	0.4	54.1	0.62	83.8

Из полученных результатов можно сделать вывод, что повышению извлечения и содержания циркония в алюминии будут также способствовать увеличение продолжительности синтеза и электролиз расплава.

После определения условий, способствующих достижению максимальной степени извлечения, нами было изучено влияние состава расплава на содержание циркония в алюминии и степень его извлечения.

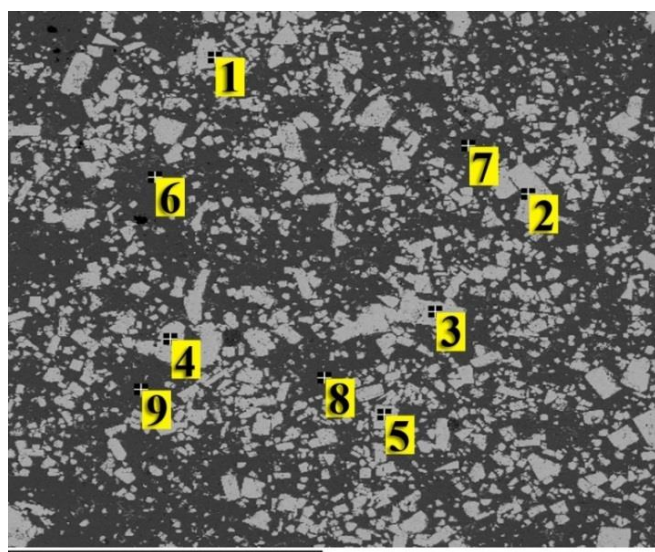
Таблица 2 – Результаты опытов с одновременным перемешиванием алюминия и электролизом расплава

ZrO_2 (Zr) в расплаве, мас.%	Время синтеза мин.	Zr в Al, мас.%	Извлечение, %
1.5 (1.11)	60	1.04	93.7
1.5 (1.11)	120	1.06	95.5

Для исследований был выбран расплав на основе KF-NaF-AlF_3 с различной долей NaF по отношению к KF при сохранении мольного отношения $([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3]$. При повышении доли NaF содержание циркония в алюминии и степень его извлечения снижается, особо сильно этот эффект становится заметен при замене KF на NaF более чем на 60 %, при полной замене KF степень извлечения снижается с 94 % до 29 %. Основываясь на полученных результатах, для дальнейших исследований было решено выбрать расплав с содержанием 10% натрия, в связи с тем, что при данном составе расплава степень извлечения меняется незначительно в тоже время снижается летучесть расплава.

Выбранный состав был использован в серии опытов по синтезу лигатур Al-Zr с применением дополнительной периодической загрузкой ZrO_2 . Из полученных результатов можно сделать вывод, что аналогично предыдущим экспериментам, при дополнительной загрузке 1.5 мас.% ZrO_2 на степень его извлечения и содержание в алюминии существенно влияет время синтеза.

По результатам серии опытов была получена лигатура Al-Zr с 15.4 мас.% циркония при его извлечении из оксида 99.9 % (рисунок 12).



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

500 мкм

Рисунок 12 – Микрофотография и элементный состав образца лигатуры Al-Zr с содержанием 15 мас.% циркония, полученной электролизе расплава $KF-NaF-AlF_3-ZrO_2$ в условиях перемешивания и дополнительной загрузки ZrO_2

При дополнительной загрузке порциями в 1.0 мас.% и интервалах между загрузками 60 минут, степень извлечения циркония может достигать 99.8%. Загрузка ZrO_2 меньшими порциями приводит к снижению степени извлечения, что предположительно может быть связано с малым временем выдержки с момента последней загрузки (30 минут вместо 60) из-за чего остаточный накопленный в расплаве оксид не успевает полностью восстановиться.

Для изучения модифицирующей способности полученной лигатуры были получены слитки сплавов АК6 с добавками циркония 0.1; 0.3; 0.5 мас.%. элементный состав которых приведён в таблице 3.

Таблица 3 – состав исследуемого сплава АК6 (мас. %)

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

Было установлено, что добавка циркония уже в количестве 0.1 мас.% измельчает зерно в 4-5 раз (рисунок 13). В таблице 4 приведены результаты расчета среднего размера зерна сплава АК6 при добавлении в него разного содержания циркония при помощи программы Siams-700. При этом, после растворения в сплаве лигатуры в нём отсутствуют явные включения Al_3Zr . Таким образом, из выше полученных результатов следует, что полученные

электролизом расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ лигатуры Al-Zr могут быть использованы для модификации алюминиевых сплавов без осуществления дополнительных технологических операций, связанных с измельчением фаз интерметаллидного соединения Al_3Zr .

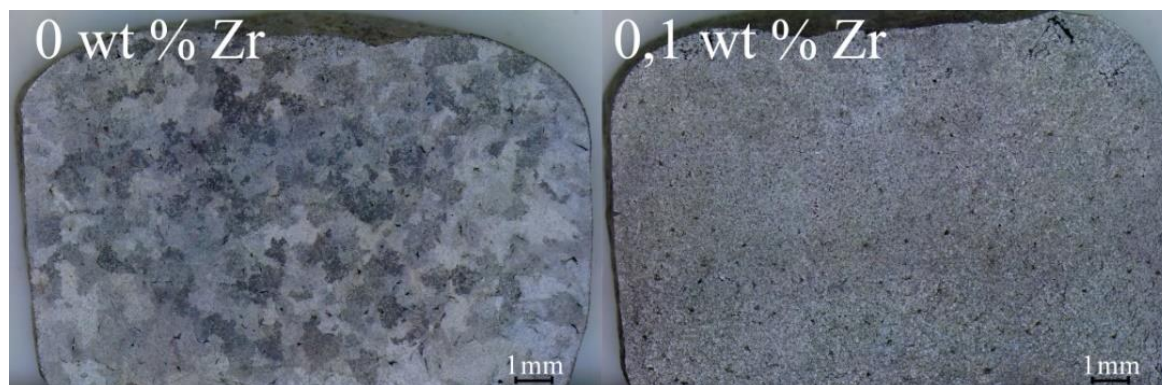


Рисунок 13 – Фотографии сплава АК6 без добавки циркония и с содержанием циркония 0.1 мас. %

Таблица 4 – 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

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 $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ при 750°C растворимость ZrO_2 не превышает 1.3 ± 0.1 мас.% (0.68 ± 0.10 мол.%), а в расплаве NaF-AlF_3 с мольным отношением $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$ при 800°C - 1.14 ± 0.04 мас.% (0.54 ± 0.04 мол.%). Скорость растворения ZrO_2 в расплавах KF-AlF_3 с $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ при 750°C и NaF-AlF_3 с $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$ при 800°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 $50\text{-}100^\circ\text{C}$.

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 .

4. Методами хроновольтамперометрии, стационарной поляризации и потенциостатического электролиза изучены закономерности электровосстановления ионов циркония и алюминия в зависимости от материала катода в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой 1 мас.% ZrO_2 при температуре 750°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°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.

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Першин, П.С. Алюмотермическое получение сплавов Al-Zr в расплаве KF-AlF₃ / П.С. Першин, **А.А. Филатов**, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2016. – № 5. – С. 413-421. (0,55/0,14 п.л.).
2. Pershin, P.S. Synthesis of Al-Zr alloys via ZrO₂ aluminum-thermal reduction in KF-AlF₃-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. (0,64/0,13 п.л.) (Web of Science, Scopus).
3. **Филатов, А.А.** Получение сплавов и лигатур Al-Zr при электролизе расплавов KF-NaF-AlF₃-ZrO₂ / **А.А. Филатов**, П.С. Першин, А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев // Цветные металлы. – 2017. – № 11. – С. 27-31. (0,74/0,19 п.л.) (Scopus).
4. Першин, П.С. Катодные процессы при синтезе сплавов Al-Zr в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃-ZrO₂ / П.С. Першин, А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков, **А.А. Филатов** // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т.49. № 2. – С. 110-116. (0,6/0,12 п.л.).
5. **Filatov, A.A.** Synthesis of Al-Zr master alloys via the electrolysis of KF-NaF-AlF₃-ZrO₂ 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. 0,82/0,16 п.л.) (Web of Science, Scopus).
6. Суздальцев, А.В. Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе 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. (0,66/0,13 п.л.).
7. 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. (0,5/0,08 п.л.) (Web of Science, Scopus).
8. **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. (0,5/0,1 п.л.).
9. **Филатов, А.А.** Кинетика электровыделения циркония и алюминия из расплавов KF-AlF₃-ZrO₂ / **А.А. Филатов**, А.В. Суздальцев, А.Ю. Николаев, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2019. – № 3. – С. 287-304. (1,0/0,25 п.л.).

10. 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. Nikolaev, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2020. – V. 167. – № 10. – P. 102503. (2,3/0,46 п.л.) (Web of Science).

11. **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. (1,15/0,38 п.л.) (Scopus).

12. **Филатов, А.А.** Модифицирующая способность лигатуры Al–Zr / **А.А. Филатов**, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2021. – № 3. – С. 315-322. (0,56/0,18 п.л.).

13. **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. (0,39/0,13 п.л.) (Web of Science, Scopus).

14. **Filatov, A.A.** Production of Al-Zr Master Alloy by Electrolysis of the KF-NaF-AlF₃-ZrO₂ 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. (0,68/0,22 п.л.) (Web of Science, Scopus).

Патенты

15. Способ получения лигатур алюминия с цирконием : пат. 2658556 Рос. Федерация: МПК С22С35/00, С22С21/00, С25С3/36 / А.В. Суздальцев, А.А. Филатов, А.Ю. Николаев, П.С. Першин, Ю.П. Зайков; заявитель и патентообладатель Ин-т высокотемпературной электрохимии Урал. отд-ния Рос. акад. наук. - № 2017130095 ; заявл. 24.08.2017 ; опубл. 21.06.2018. бюл № 18.

16. Электролитический способ получения лигатур алюминия из оксидного сырья : пат. 2716727 Рос. Федерация МПК С22С 21/00 / А.В. Суздальцев, А.Ю. Николаев, А.А. Филатов, П.С. Першин, Ю.П. Зайков; заявитель и патентообладатель Ин-т высокотемпературной электрохимии Урал. отд-ния Рос. акад. наук. - № 2019125869 ; заявл. 16.08.2019 опубл.: 16.03.2020 бюл. № 8.