
УДК: 544.654; 546.831

ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ С ДОБАВКАМИ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© 2024 А. А. Филатов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**E-mail: Aleksander.F.A@yandex.ru*

Поступила в редакцию 19.08.2024

После доработки 26.08.2024

Принята к публикации 01.09.2024

В настоящее время существенно возрастает спрос на сплавы и материалы на основе циркония, в связи с их высокой термической и коррозионной стойкостью в сочетании с механической прочностью. Существующие технологии получения циркония и его сплавов осложнены высокой температурой процесса, либо трудоемкостью и многостадийностью, что существенно повышает себестоимость целевого материала вплоть до потери рентабельности процесса. Более рентабельным представляется электрохимический синтез циркония и его сплавов в расплавах на основе фторидов, с использованием оксидов циркония в качестве основного металлсодержащего расходного компонента. В данной работе была проведена серия электролизных испытаний с целью осаждения сплава Al-Zr при потенциале 1.6 В, на графитовом и молибденовых катодах. Согласно ранее полученным результатам, при наличии ZrO_2 в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ на катодной ветви вольтамперограмм появляются площадка и пик разряда электроактивных ионов при потенциалах –1.4 и –1.7 В, ZrI и ZrII, соответственно. Аналогичные отклики проявляются на вольфраме при потенциалах –1.3 и –1.6 В, соответственно, а в области потенциалов –1.9 В имеется четкий пик (Al) электровосстановления ионов алюминия. В результате потенциостатического электролиза было установлено, что графитовый анод расходовался, а на катоде сформировался достаточно хорошо сцепленный осадок. Часть катодного осадка была механически отделена от катода для анализа его химического и фазового состава. На основании результатов рентгенофазового анализа было установлено, что катодный осадок, состоит преимущественно из соединений Al_3Zr и алюминия с примесями молибдена, состава $Al_{12}Mo$, что согласуется с известными представлениями об образовании интерметаллидных соединений при взаимодействии алюминия с другими металлами. В аналогичных условиях был проведен электролиз расплава на графитовом катоде. На основании микрофотографии поперечного среза катода, было установлено, что в процессе электролиза на границе раздела фаз электрод-электролит, сформировался слой осадка, содержащего одновременно цирконий и алюминий.

Ключевые слова: цирконий, оксид, расплав, фториды, $KF-AlF_3$, электролиз, электрохимия

DOI: 10.31857/S0235010624050081

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существенно возрастает спрос на сплавы и материалы на основе циркония, в связи с их высокой термической и коррозионной стойкостью в сочетании с механической прочностью [1]. Существующие технологии получения циркония и его сплавов осложнены высокой температурой синтеза, либо трудоемкостью и многостадийностью, что существенно повышает себестоимость целевого материала вплоть до потери рентабельности процесса. Более перспективным, является синтез циркония и его сплавов в расплавленных галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов, с добавками цирконий-содержащих соединений. Восстановление фторцирконатов натрия или калия, обладает высокой степенью извлечения, но не нашло широкого распространения в связи с высокой дефицитностью и стоимостью таких солей [2]. Более рентабельным представляется электрохимический синтез циркония и его сплавов в расплавах на основе фторидов, с использованием оксидов циркония в качестве основного металлсодержащего расходного компонента. Предлагаемый метод позволяет существенно снизить себестоимость целевого сплава за счет использования более дешевого и доступного сырья, а также обладает возможностью регулировки состава конечного продукта за счет варьирования параметров синтеза. Ранее в работах [3–5] было показано, что в процессе алюмотермического синтеза на жидкометаллическом алюминиевом катоде, повышению степени извлечения циркония будет способствовать электролиз расплава. Для осуществления подобных процессов на твердых катодах, требуется детальное изучение кинетики электровосстановления циркония в расплавленных средах, в связи с чем изучение процессов электроосаждения циркония и его соединений является актуальным.

В данной работе изучен процесс потенциостатического осаждения циркония в расплаве на основе $\text{KF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$, на графитовом и молибденовом катодах.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Подготовка расплавов

С целью получения наиболее точных результатов физико-химических измерений, использовали реагенты, максимально очищенные от посторонних примесей и влаги по стандартизованным методикам [6]. Все расплавы готовили из следующих индивидуальных солей: $\text{KF}\cdot\text{HF}$ и AlF_3 марки «х.ч.», (производство ОАО «Вектон»). Фторид алюминия смешивали с NH_4F и нагревали до температуры 450°C , после чего смесь выдерживали при этой температуре в течение 4 часов до полного разложения NH_4F . При нагревании NH_4F разлагается с образованием аммиака и фтороводорода, который, в свою очередь, реагирует с оксидными примесями с образованием и фторидов соответствующих металлов. Состав полученной смеси корректировали до необходимого мольного соотношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$, добавляя KF , который получали путем термического разложения $\text{KF}\cdot\text{HF}$ с нагреванием соли в течение 12 часов до температуры 900°C (выше температуры плавления KF). Оксид ZrO_2 (марка «х.ч.», производства ОАО «Вектон») загружали в исследуемые расплавы непосредственно перед проведением измерений.

Элементный состав 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.

Потенциостатический электролиз

Электролиз проводили в потенциостатическом режиме при потенциале -1.6 В, соответствующего катодному пику **ZrII** на вольтамперограммах. 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^2 , учитывали только площадь той стороны пластины, которая обращена к аноду. Межэлектродное расстояние составляло 4 см. Температуру электролита периодически контролировали с помощью платина-платинородиевой термопары.

После плавления электролита и достижения рабочей температуры 800°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 ZrO_2 в расплав. По окончании электролиза катод с осадком извлекали из расплава, а расплав сливали в графитовую изложницу.

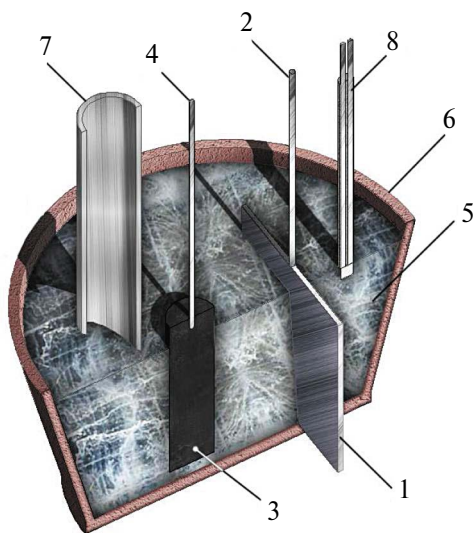


Рис. 1. Схема электролизера для электролизных испытаний: 1 — молибденовый катод; 2 — токоподвод к катоду; 3 — графитовый анод; 4 — токоподвод к аноду; 5 — расплав; 6 — алундовый тигель, 7 — кварцевая трубка; 8 — термopара.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущей серии исследований нами было изучено электрохимическое поведение ионов циркония на стеклогуглероде и вольфраме во фторидных расплавах. Согласно ранее полученным результатам (рис. 2) при наличии ZrO_2 в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ на катодной ветви вольтамперограмм появляются площадка и пик разряда электроактивных ионов при потенциалах -1.4 и -1.7 В, ZrI и $ZrII$, соответственно.

Аналогичные отклики проявляются на вольфраме при потенциалах -1.3 и -1.6 В, (рис. 3), а в области потенциалов -1.9 В имеется четкий пик (Al) электровосстановления ионов алюминия [7–10]. Для уточнения предположений о механизме исследуемого процесса в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3-ZrO_2$ с мольным отношением $[KF]/[AlF_3] = 1.3$ при температуре $750^\circ C$ была проведена серия электролизных испытаний в алундовом реакторе с графитовыми цилиндрическими анодами (рис. 1).

На рисунке 4 приведены молибденовый катод и графитовый анод после окончания электролиза. Видно, что анод в ходе электролиза расходовался, а на катоде сформировался достаточно хорошо сцепленный осадок.

Часть катодного осадка была механически отделена от катода для анализа его химического и фазового состава. На рисунке 5 представлена дифрактограмма катодного осадка, состоящего преимущественно из соединений Al_3Zr и алюминия с примесями молибдена, $Al_{12}Mo$ и $KAlF_4$, что согласуется с известными представлениями об образовании интерметаллидных соединений при взаимодействии алюминия с другими металлами [11–15].

В аналогичных условиях был проведен электролиз расплава с использованием графитового катода при потенциале -1.6 В. На рисунке 6 приведена микрофотография

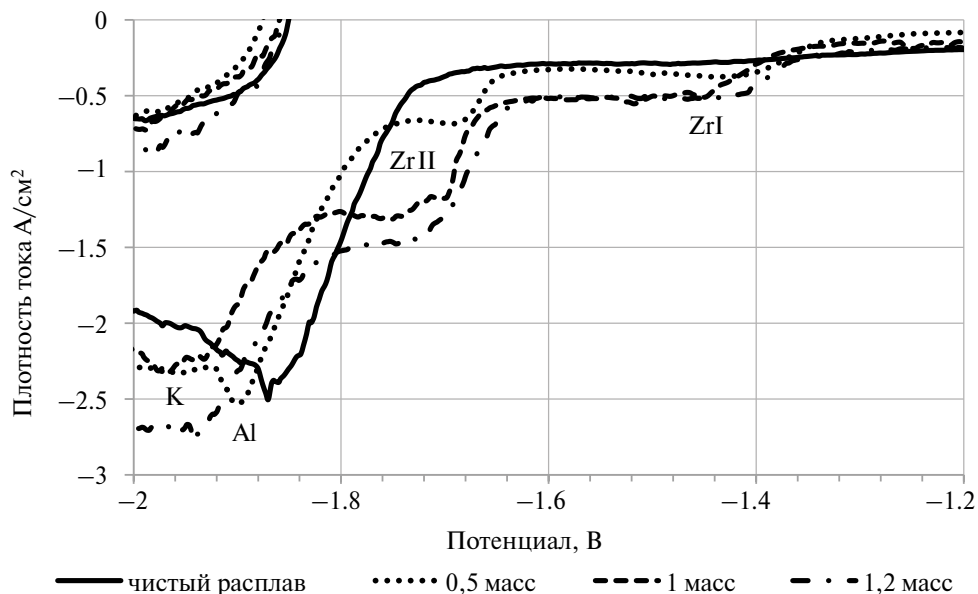


Рис. 2. Катодная область вольтамперограмм, полученных на стеклогуглероде в расплавах $KF-AlF_3-(0.5 \text{ мас. \%})Al_2O_3$ с разным содержанием ZrO_2 при температуре $750^\circ C$, и скорости развертки потенциала 0.3 В/с .

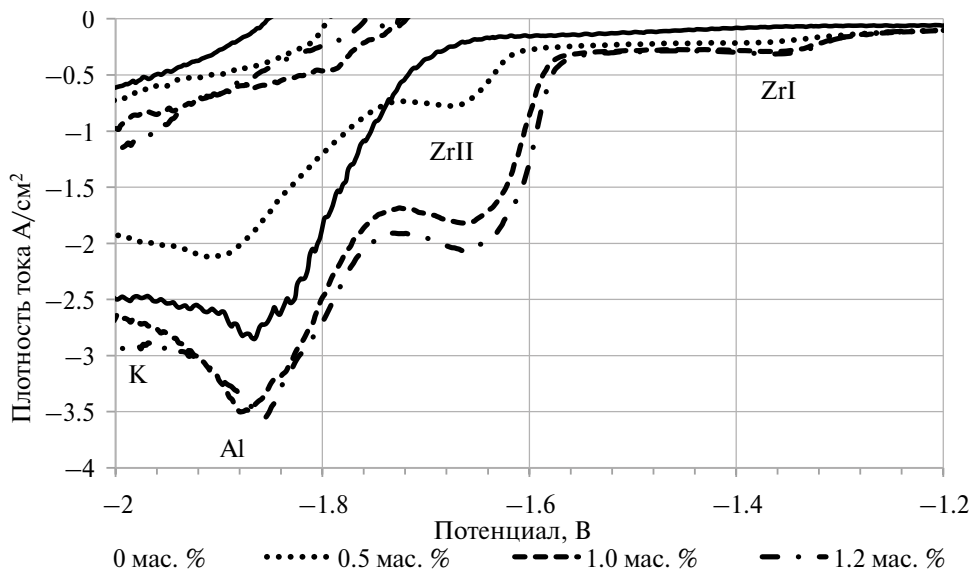


Рис. 3. Катодная область вольтамперограмм, полученных на вольфраме, в расплавах $KF-AlF_3-(0.5 \text{ мас. \%})Al_2O_3$, с разным содержанием ZrO_2 при температуре $750^\circ C$ и скорости развертки потенциала 0.3 В/с .



Рис. 4. Молибденовый катод с осадком и графитовый анод после потенциостатического электролиза при потенциале катода 1.6 В .

поперечного среза катода, из которой видно, что в процессе электролиза на границе раздела фаз электрод-электролит, сформировался слой осадка, содержащего одновременно цирконий и алюминий.

На рисунке 7 приведена дифрактограмма катодного осадка с графитового катода, на которой, помимо компонентов расплава в полученном осадке присутствуют соединения Al_3Zr и $AlZr_3$, свидетельствующие о совместном разряде ионов циркония и алюминия.

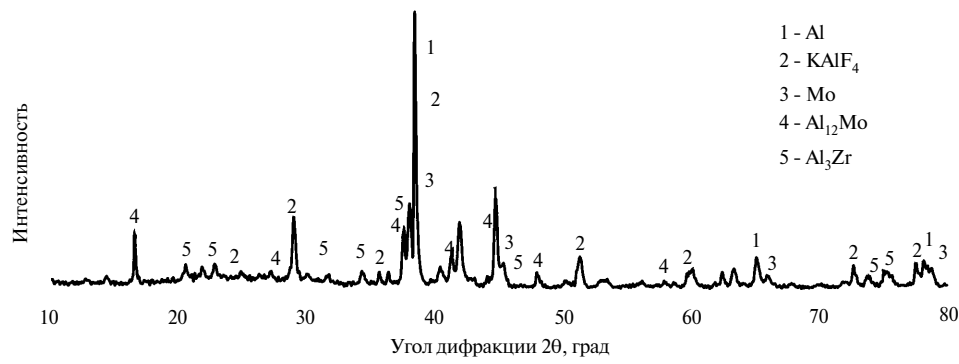


Рис. 5. Дифрактограмма катодного осадка с молибденового катода после электролиза расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при потенциале катода -1.6 В.

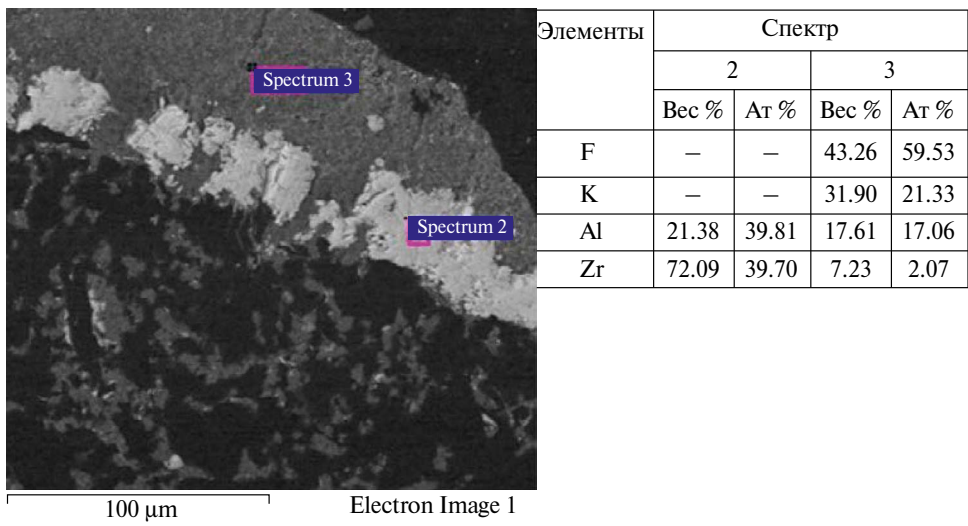


Рис. 6. Микрофотография поперечного среза графитового катода, после электролиза при потенциале -1.6 В.

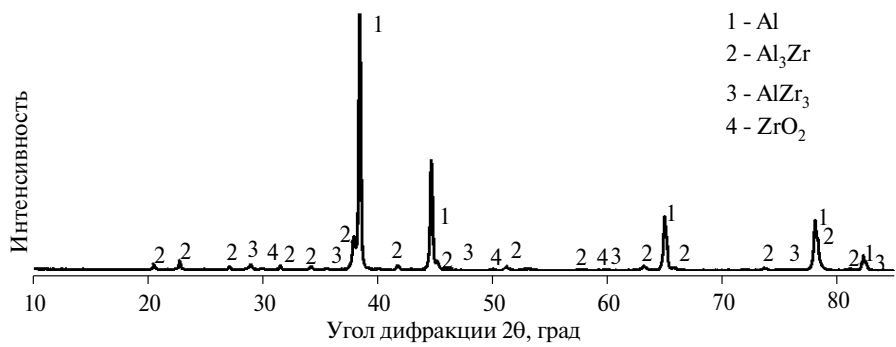


Рис. 7. Дифрактограмма катодного осадка на графитовом катоде после потенциостатического электролиза расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при потенциале катода 1.6 В.

Полученные результаты подтверждают предположения о природе процессов, происходящих при потенциалах, соответствующих перегибам $ZrII$ на вольтамперограммах при потенциалах — 1.6 В, при которых происходит совместный разряд ионов циркония и алюминия.

ВЫВОДЫ

В ходе электролизных испытаний на молибденовом катоде сформировался достаточно хорошо сцепленный осадок, содержащий алюминий с цирконием.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, катодного осадок на молибдене, состоит преимущественно из соединений Al_3Zr и алюминия с примесями молибдена, $Al_{12}Mo$ и $KAlF_4$, что согласуется с известными представлениями об образовании интерметаллидных соединений при взаимодействии алюминия с другими металлами.

Согласно микрофотографиям в процессе электролиза на графитовом катоде границе раздела фаз сформировался слой осадка, содержащего одновременно цирконий и алюминий.

Полученные результаты подтверждают предположения о природе процессов, происходящих при потенциалах соответствующих перегибам $ZrII$ на вольтамперограммах при потенциалах — 1.6 В, при которых происходит совместный разряд ионов циркония и алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.А. Филатов, П.С. Першин, А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев. Получение сплавов и лигатур Al-Zr при электролизе расплавов $KF-NaF-AlF_3-ZrO_2$ // Цветные металлы. 2017. № 11. С. 27–31.
2. А.А. Филатов, О.Ю. Ткачева, П.С. Першин, А.С. Холкина, Ю.П. Зайков. Изучение электрохимических процессов в расплавленных солях. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 2020.
3. P.S. Pershin, A.A. Kataev, A.A. Filatov, A.V. Suzdaltsev, Yu. P. Zaikov. Synthesis of Al-Zr alloys via ZrO_2 aluminum-thermal reduction in $KF-AlF_3$ -based melts // Metallurgical and Materials Transactions B. 2017. **48**. P. 1962–1969.
4. Першин, П.С. Алюмотермическое получение сплавов Al-Zr в расплаве $KF-AlF_3$ / П.С. Першин, А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // Расплавы. 2016. № 5. С. 413–421.
5. A.A. Filatov, P.S. Pershin, A.V. Suzdaltsev, A.Yu. Nikolaev, Y. Zaikov. Synthesis of Al-Zr master alloys via the electrolysis of $KF-NaF-AlF_3-ZrO_2$ melts // Journal of the Electrochemical Society. 2018. **165**. № 2. P. 28–34.
6. А.В. Суздальцев, А.А. Филатов, А.Ю. Николаев, А.А. Панкратов, Н.Г. Молчанова, Ю.П. Зайков. Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов // Расплавы. 2018. № 1. С. 5–13.
7. П.С. Першин, А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков, А.А. Филатов. Катодные процессы при синтезе сплавов Al-Zr в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3-ZrO_2$ // Бутлеровские сообщения. 2017. **49**. № 2.С. 110–116.
8. A.V. Suzdaltsev, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, A.A. Pankratov, N.G. Molchanova, Yu.P. Zaikov. Extraction of Scandium and Zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide–fluoride melts // Russian Metallurgy (Metally). 2018. № 2. P. 133–138.

9. А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, Н.Г. Молчанова, А.А. Панкратов, Ю.П. Зайков, Т.Н. Останина. Коррозионное поведение сплавов и лигатур Al-Zr в растворе NaCl // Бутлеровские сообщения. 2018. **55**. № 8. С. 109-115.
10. А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, А.Ю. Николаев, Ю.П. Зайков. Кинетика электровыделения циркония и алюминия из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ // Расплавы. 2019. № 3. С. 287-304.
11. A.V. Suzdaltsev, P.S. Pershin, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov. Review – Synthesis of aluminum master alloys in oxide-fluoride melts: A review // Journal of the Electrochemical Society. 2020. **167**. № 10. P. 167.
12. А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков. Сравнительный анализ современных способов производства лигатур Al-Zr // Цветные металлы. 2021. № 4. С. 78-86.
13. А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков. Модифицирующая способность лигатуры Al-Zr // Расплавы. 2021. № 3. С. 315-322.
14. A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev, Yu.P. Zaikov. Modifying ability of an Al-Zr master alloy // Russian Metallurgy (Metally). 2021. P. 1036-1039.
15. A.A. Filatov, A.V. Su-zdaltsev, Yu.P. Zaikov. Production of Al-Zr master alloy by electrolysis of the $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ melt: modifying ability of the master alloy // Metallurgical and Materials Transactions B. 2021. **52**. № 6. P. 4206-4214.

POTENTIOSTATIC ELECTROLYSIS OF FLUORIDE MELTS WITH ZIRCONIUM OXIDE ADDITIVES

A. A. Filatov

Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia
*E-mail: Aleksander.FA@yandex.ru

Currently, the demand for zirconium-based alloys and materials is growing significantly due to their high thermal and corrosion resistance combined with mechanical strength. Existing technologies for producing zirconium and its alloys are complicated by the high temperature of the process, or labor intensity and multi-stage nature, which significantly increases the cost of the target material up to the loss of profitability of the process. Electrochemical synthesis of zirconium and its alloys in fluoride-based melts, using zirconium oxides as the main metal-containing consumable component, seems more profitable. In this work, a series of electrolysis tests were carried out to deposit Al-Zr alloy at a potential of 1.6 V on graphite and molybdenum cathodes. According to the previously obtained results, in the presence of ZrO_2 in the $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melt, a plateau and a discharge peak of electroactive ions appear on the cathode branch of the voltammograms at potentials of -1.4 and -1.7 V, ZrI and ZrII, respectively. Similar responses appear on tungsten at potentials of -1.3 and -1.6 V, respectively, and in the potential region of -1.9 V there is a clear peak (Al) of electroreduction of aluminum ions. As a result of electrolysis, it was found that the graphite anode was consumed, and a fairly well-bonded deposit was formed on the cathode. Part of the cathode deposit was mechanically separated from the cathode for analysis of its chemical and phase composition. Based on the results of X-ray phase analysis, it was found that the cathode deposit mainly consists of Al_3Zr and aluminum compounds with molybdenum impurities, with the composition Al_{12}Mo , which is consistent with known ideas about the formation of intermetallic compounds during the interaction of aluminum with other metals. Electrolysis of the melt on the graphite cathode was carried out under similar conditions. Based on a microphotograph of the cathode cross section, it was found that during electrolysis, a layer of deposit containing both zirconium and aluminum was formed at the electrode-electrolyte phase boundary.

Keywords: zirconium, oxide, melt, fluorides, KF-AlF_3 , electrolysis, electrochemistry.

REFERENCES

1. A.A. Filatov, P.S. Pershin, A.Yu. Nikolayev, A.V. Suzdal'tsev. Polucheniye splavov i ligatur Al-Zr pri elektrolize rasplavov $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ [Production of Al-Zr alloys and ligatures by electrolysis of $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ melts] // Tsvetnyye metally. 2017. № 11. P. 27–31. [In Russian].
2. A.A. Filatov, O.Yu. Tkacheva, P.S. Pershin, A.S. Kholkina, Yu.P. Zaykov. Izucheniye elektrokhimicheskikh protsessov v rasplavlennykh solyakh [Study of electrochemical processes in molten salts]. Yekaterinburg: Izd-vo Ural. un-ta. 2020. [In Russian].
3. P.S. Pershin, A.A. Kataev, A.A. Filatov, A.V. Suzdaltsev, Yu. P. Zaikov. Synthesis of Al-Zr alloys via ZrO_2 aluminum-thermal reduction in KF-AlF_3 -based melts // Metallurgical and Materials Transactions B. 2017. **48**. P. 1962–1969.
4. P.S. Pershin, A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev, Yu.P. Zaykov. Alyumotermicheskoye polucheniye splavov Al-Zr v rasplave KF-AlF_3 [Aluminothermic production of Al-Zr alloys in KF-AlF_3 melt] // Rasplavy. 2016. № 5. P. 413–421. [In Russian].
5. A.A. Filatov, P.S. Pershin, A.V. Suzdaltsev, A.Yu. Nikolaev, Y. Zaikov. Synthesis of Al-Zr master alloys via the electrolysis of $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ melts // Journal of the Electrochemical Society. 2018. **165**. № 2. P. 28–34.
6. A.V. Suzdal'tsev, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolayev, A.A. Pankratov, N.G. Molchanova, Yu.P. Zaykov. Izvlecheniye skandiya i tsirkoniya iz ikh oksidov pri elektrolize oksidno-floridnykh rasplavov [Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide-fluoride melts] // Rasplavy. 2018. № 1. P. 5–13. [In Russian].
7. P.S. Pershin, A.Yu. Nikolayev, A.V. Suzdal'tsev, Yu.P. Zaykov, A.A. Filatov. Katodnyye protsessy pri sinteze splavov Al-Zr v rasplave $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [Cathodic processes in the synthesis of Al-Zr alloys in the $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ melt] // Butlerovskiye soobshcheniya. 2017. **49**. № 2. P. 110–116. [In Russian].
8. A.V. Suzdaltsev, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, A.A. Pankratov, N.G. Molchanova, Yu.P. Zaikov. Extraction of Scandium and Zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide-fluoride melts // Russian Metallurgy (Metally). 2018. № 2. P. 133–138.
9. A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev, N.G. Molchanova, A.A. Pankratov, Yu.P. Zaykov, T.N. Ostanina. Korroziyonnoye povedeniye splavov i ligatur Al-Zr v rastvore NaCl [Corrosion behavior of Al-Zr alloys and ligatures in NaCl solution] // Butlerovskiye soobshcheniya. 2018. 55. № 8. S. 109–115. [In Russian].
10. A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev, A. Yu. Nikolayev, Yu.P. Zaykov. Kinetika elektroydeleniya tsirkoniya i alyuminiya iz rasplavov $\text{KF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ [Kinetics of electrolysis of zirconium and aluminum from $\text{KF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ melts] // Rasplavy. 2019. № 3. P. 287–304. [In Russian].
11. A.V. Suzdaltsev, P.S. Pershin, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov. Review – Synthesis of aluminum master alloys in oxide-fluoride melts: A review // Journal of the Electrochemical Society. 2020. **167**. № 10. P. 167.
12. A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev, Yu.P. Zaykov. Sravnitel'nyy analiz sovremennykh sposobov proizvodstva ligatur Al-Zr [Comparative analysis of modern production method of Al-Zr ligature] // Tsvetnyye metally. 2021. № 4. P. 78–86. [In Russian].
13. A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev, Yu.P. Zaykov. Modifitsiruyushchaya sposobnost' ligatury Al-Zr [Modifying ability of Al-Zr ligature] // Rasplavy. 2021. № 3. P. 315–322. [In Russian].
14. A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev, Yu.P. Zaikov. Modifying ability of an Al-Zr master alloy // Russian Metallurgy (Metally). 2021. P. 1036–1039.
15. A.A. Filatov, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov. Production of Al-Zr master alloy by electrolysis of the $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ melt: modifying ability of the master alloy // Metallurgical and Materials Transactions B. 2021. **52**. № 6. P. 4206–4214.