

УДК 544.654.2

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ФТОРЦИРКОНАТОВ ВО ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2024 А. А. Филатов

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия**E-mail: Aleksander.F.A@yandex.ru*

Поступила в редакцию 04.09.2024 г.

После доработки 11.09.2024 г.

Принята к публикации 18.09.2024 г

В настоящее время, существенно возрастает спрос на алюминиевые сплавы, в том числе с добавками циркония. Одним из способов производства таких сплавов является восстановление фторцирконатов щелочных и щелочноземельных металлов в расплавленных солях, данный метод характеризуется высокой степенью извлечения и интенсивностью процесса. Согласно данным научно-технической литературы, повышению эффективности подобных процессов может способствовать применение электролиза, в связи с чем актуальным является изучение электрохимического поведения фторцирконатов в расплавленных средах. Методом циклической хроновольтамперометрии изучены некоторые закономерности электровосстановления циркония и алюминия из легкоплавкого расплава $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ при температуре 750°C , в зависимости от состава добавки и материала подложки. Были получены серии поляризационных кривых, как в чистом расплаве, так и с добавками фторцирконата калия, при скоростях развертки потенциала от 0.01 до 2 В. Показано, что катодные токи электровыделения алюминия появляются при потенциалах $-1.6\dots-1.7$ В, относительно потенциала CO/CO_2 электрода, дальнейшее смещение потенциала в катодную область приводит к совместному выделению алюминия и калия. При введении K_2ZrF_6 в расплав $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ на катодной ветви вольтамперограмм, появляются площадка разряда ионов циркония при потенциалах -1.4 и -1.6 В. При сравнении вольтамперограмм, полученных с добавками оксида циркония и фторцирконата калия при прочих равных условиях, было установлено, что при добавке оксида на катодной ветви вольтамперограмм наблюдается два перегиба при потенциалах -1.4 и -1.7 В, в то время как при восстановлении фторцирконата наблюдается лишь один перегиб при потенциале -1.3 В. Наличие двух откликов при введении оксида может быть вызвано как электровыделением элементарного циркония в две электрохимические стадии, так и разрядом цирконий-содержащих ионов разного состава. Анализ дифрактограмм расплавов показывает, что независимо от состава добавки, в расплаве могут присутствовать как фторцирконат калия, так и оксид циркония. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что цирконий может либо разряжаться в несколько стадий, либо образовывать ряд промежуточных соединений при взаимодействии с компонентами расплава.

Ключевые слова: цирконий, оксид, фторцирконат, расплав, электролиз, хроновольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0235010624060062

ВВЕДЕНИЕ

Резкое увеличение темпов развития оборонной, аэрокосмической и приборостроительной отраслей требует создания новых универсальных материалов с уникальными свойствами, в связи с чем возрастает спрос на алюминиевые сплавы как наиболее распространенные и легко модифицируемые материалы. Уникальность алюминиевых сплавов с небольшими добавками циркония (0,2 мас. %) заключается в сильном увеличении прочности и коррозионной стойкости без существенного изменения плотности [1–3]. В связи с высокой разницей в температурах плавления, вопрос о поиске низкотемпературного, рентабельного и простого способа синтеза таких сплавов является актуальным.

Одним из методов низкотемпературного получения сплавов и лигатур Al-Zr является восстановление циркония из фторцирконатов натрия или калия, который, в свою очередь, характеризуется наибольшей степенью извлечения металла и относительно высокой скоростью процесса.

Ранее в работах [4–6] было отмечено, что восстановлению оксида циркония до металлического способствует электролиз расплава, за счет которого степень извлечения может становиться близкой к 100%. Однако, прежде чем исследовать процесс получения алюмоциркониевых сплавов при электролизе расплавов, содержащих фторцирконаты, требуется изучить основные закономерности совместной электроэкстракции циркония и алюминия в данных условиях.

Данная работа посвящена исследованию основных закономерностей электрохимического восстановления циркония и алюминия из фторидных расплавов с добавками, K_2ZrF_6 методами хроновольтамперометрии и хронопотенциометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения точных результатов электрохимических измерений требуется использование расплавов, приготовленных из чистых исходных компонентов, максимально очищенных от остаточной влаги, оксидов и прочих примесей.

Все расплавы готовили из следующих индивидуальных солей KF (рекристаллизованный из $KF \times HF$) и NaF марки «х.ч.», AlF_3 марки «ч.» (производство ОАО «Вектон») по ранее описанной методике [7–9].

Эксперименты проводили на воздухе в трехэлектродном реакторе, схема которого приведена на рис. 1. Для защиты от выгорания и протекания расплава внутренний графитовый тигель 2 реактора размещали в защитном корундовом контейнере 3. Зазор между корундовым контейнером и графитовым тиглем заполняли графитовой крошкой 4. Там же размещали нихромовый токоподвод 7. В графитовый тигель реактора загружали исследуемый расплав 1 массой 150–200 г и нагревали до рабочей температуры 750°C. После плавления в расплав погружали электроды 5 и 6, добавляли необходимое количество фторцирконата калия (5 мас. %) через корундовую трубку 9 и выдерживали смесь в течение 60 минут для максимального растворения загруженного фторцирконата. Опыты проводили в атмосфере воздуха в условиях естественной конвекции расплава. По окончании эксперимента, расплав сливали в изложницу и анализировали.

Температуру в печи сопротивления задавали и поддерживали в пределах $\pm 2^\circ C$ при помощи платина-платинародиевой термопары 8 и терморегулятора «Варта ТП-703».

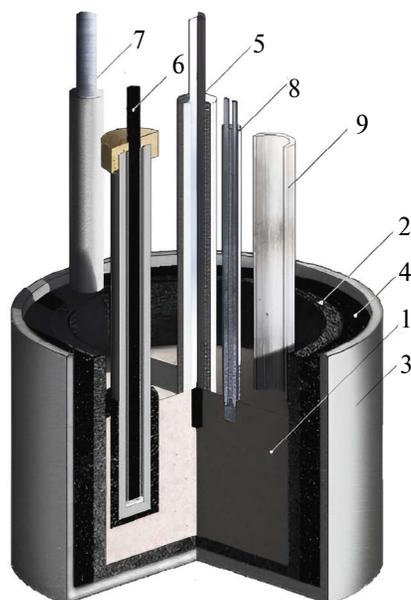


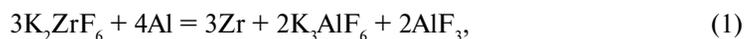
Рис. 1. Схема экспериментального реактора: 1 – исследуемый расплав, 2 – графитовый тигель, 3 – охранный алундовый стакан, 4 – графитовая засыпка, 5 – рабочий электрод (стеклоуглерод или графит), 6 – электрод сравнения CO/CO₂, 7 – токоподвод к тиглю (вспомогательному электроду), 8 – термопара, 9 – трубка для загрузки K₂ZrF₆.

При поляризационных измерениях вспомогательным электродом (противоэлектродом) служил графитовый тигель реактора 2. В качестве рабочего электрода использовали стержни из вольфрама (Ø 0.8 мм, погружение 5 мм) и стеклоуглерода (Ø 1.5 мм, погружение 5 мм). Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала CO/CO₂ электрода 6 [10].

Стационарные поляризационные кривые получали путем измерения и фиксации установившегося значения потенциала катода в зависимости от подаваемого катодного тока при помощи PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Netherlands). Вольтамперограммы получали в зависимости от скорости развертки потенциала (0.01–1.0 В/с). Для определения и компенсации омической составляющей измерительной цепи использовали процедуру «I-Interrupt».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс получения алюминиево-циркониевых сплавов и лигатур алюмотермическим восстановлением фторцирконатов калия протекает по реакции:



при этом степень извлечения циркония в сплав может достигать 96% в зависимости от состава расплава и температуры процесса [11].

С целью установления предварительных параметров электролиза, направленного на повышение степени извлечения, были получены серии поляризационных кривых как в чистом расплаве, так и с добавками фторцирконата калия, при скоростях развертки потенциала от 0.01 до 2 В, и разных материалах рабочего электрода.

Для более точного понимания основных закономерностей совместного электровыделения циркония и алюминия предварительно были получены вольтамперограммы в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с соотношением $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ мол/мол без добавки фторцирконатов [6, 12]. Добавку Al_2O_3 (0.5 мас. %) в расплав задавали изначально, поскольку практическая реализация способа предполагается без инертной атмосферы. В этих условиях алюминий в реакционной смеси будет окисляться до Al_2O_3 .

Типичные вольтамперограммы, полученные на стеклоглереде в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 2. Видно, что катодные токи электровыделения алюминия появляются при потенциалах $-1.6...-1.7$ В, относительно потенциала CO/CO_2 электрода, дальнейшее смещение потенциала в катодную область приводит к совместному выделению алюминия и калия (волна К) [9, 13]. При развертке потенциала в анодную сторону виден явный пик растворения образовавшегося алюминия Al' в области потенциалов $-1.4...-1.5$ В, а также пик растворения калия K' при высоких скоростях развертки потенциала.

При введении K_2ZrF_6 в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на катодной ветви вольтамперограмм (Рис. 3) появляются площадка ZrI разряда ионов циркония в диапазоне потенциалов от -1.3 до -1.6 В. При развертке потенциала в анодную область наблюдается широкая волна растворения алюминия и циркония ($\text{Al}' + \text{Zr}'$), природа которой в данной работе не рассматривается.

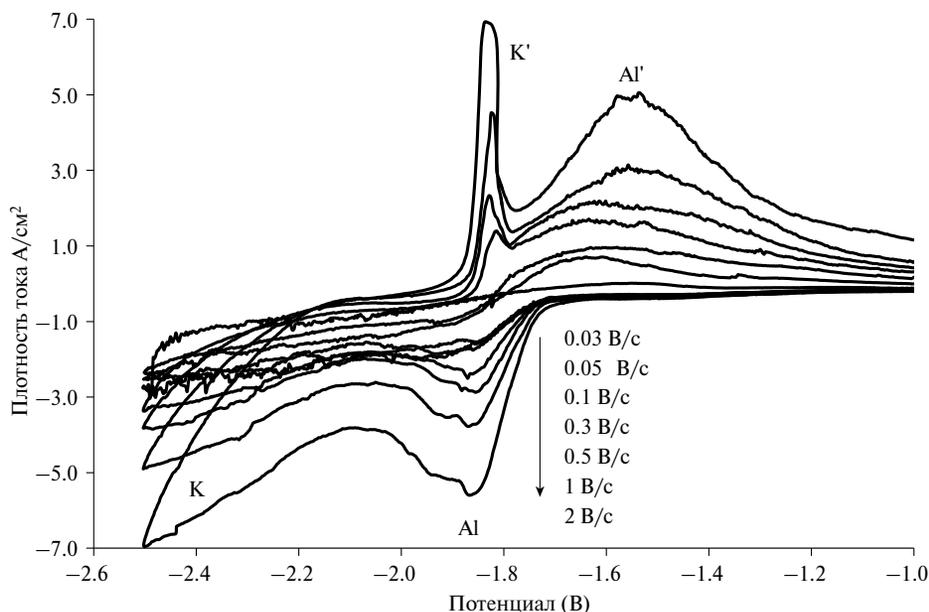


Рис. 2. Вольтамперограммы, полученные на стеклоглереде в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(0.5 мас. \%)\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 750°C и скоростях развертки потенциала 0.03–2 В/с.

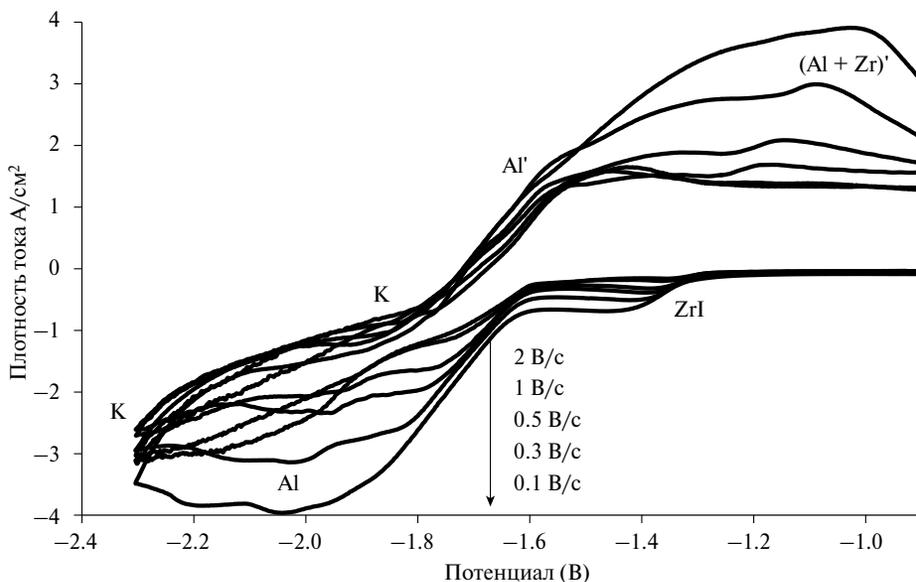


Рис. 3. Вольтамперограммы, полученные на стеклоглереде в расплаве KF-AlF_3 -(0.5 мас. %) Al_2O_3 с добавкой 5 мас. K_2ZrF_6 при температуре 750°C и скоростях развертки потенциала 0.03–2 В/с.

Электровыделение циркония при потенциалах положительнее потенциалов выделения алюминия может быть обусловлено рядом причин. Во-первых, среди образующихся при растворении K_2ZrF_6 в расплавах KF-AlF_3 анионов ZrF_6^{2-} и $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ первый обладает наименьшей энергией связей. Во-вторых, цирконий обладает большим сродством к углероду в сравнении с алюминием при температуре эксперимента, и величина деполяризации при электровыделении циркония на стеклоглереде больше [14]. С термодинамической точки зрения суммарные процессы электровыделения циркония и алюминия из их оксидов равновероятны. Это следует из значений напряжений разложения Al_2O_3 и ZrO_2 по реакциям, например:



которые составляют 1.304 и 1.309 В, соответственно [13, 14].

При сравнении вольтамперограмм, полученных с добавками оксида циркония и фторцирконата калия при прочих равных условиях (рис. 4) было установлено, что при добавке оксида на катодной ветви вольтамперограмм наблюдается два перегиба при потенциалах -1.4 и -1.7 В, в то время как при восстановлении фторцирконата наблюдается лишь один перегиб при потенциале -1.3 В. Наличие двух откликов при введении оксида может быть вызвано как электровыделением элементарного циркония в две электрохимические стадии, так и разрядом цирконий-содержащих ионов разного состава.

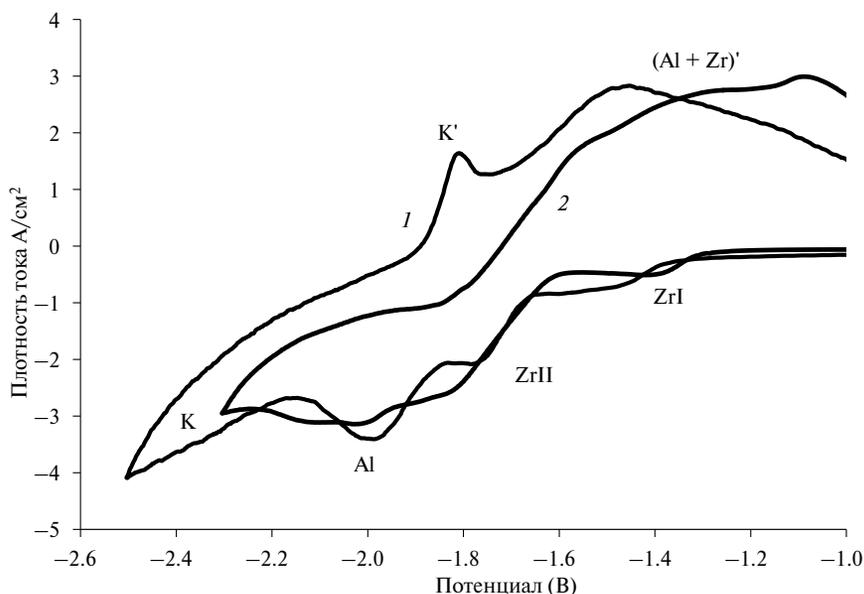


Рис. 4. Вольтамперограммы, полученные на стеклоглереде в расплаве KF-AlF_3 - $(0.5 \text{ мас. } \%) \text{Al}_2\text{O}_3$ с 1 мас. % ZrO_2 (1) и 5 мас. % K_2ZrF_6 (2) при температуре 750°C и скорости развертки потенциала 1 В/с.

Анализ дифрактограмм расплавов (рис. 5 и 6) показывает, что независимо от состава добавки, в расплаве могут присутствовать как фторцирконат калия, так и оксид циркония. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что цирконий может либо разряжаться в несколько стадий, либо образовывать ряд промежуточных соединений при взаимодействии с компонентами расплава.

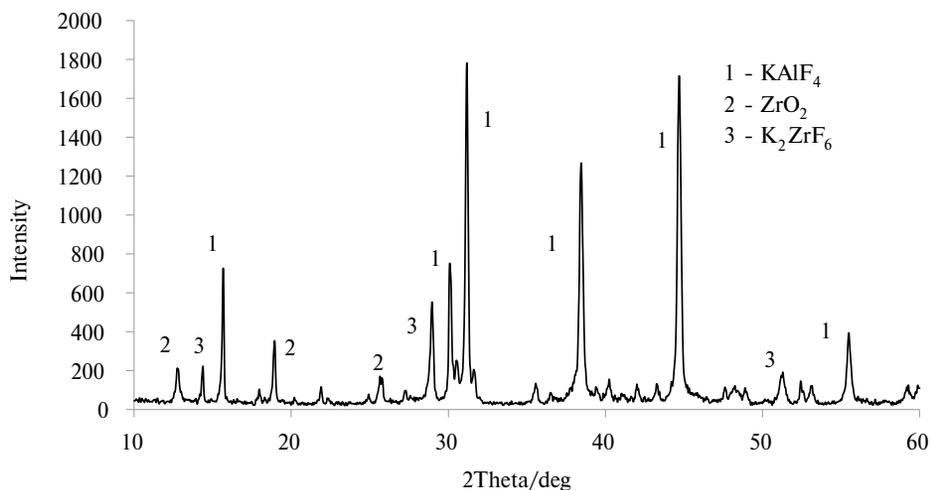


Рис. 5. Дифрактограмма расплава KF-AlF_3 с содержанием 1 мас. % ZrO_2

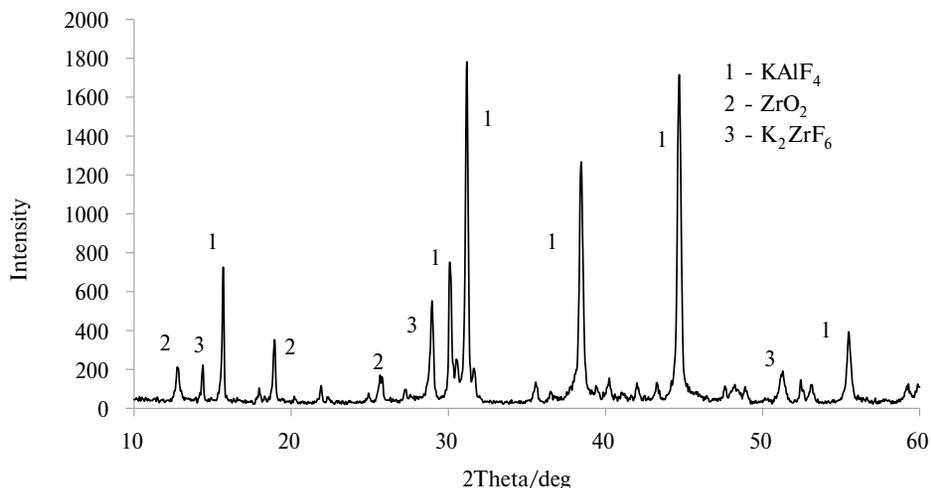


Рис. 6. Дифрактограмма расплава KF-AlF₃ с содержанием 5 мас. % K₂ZrF₆

Аналогичные результаты наблюдаются при восстановлении циркония на фольфраме (рис. 7). Из приведенных зависимостей видно, что электровыделение циркония и алюминия на вольфраме протекает при более положительных потенциалах, чем на стеклоуглероде. Это может объясняться деполаризацией по причине образования интерметаллидных соединений вольфрама как с цирконием, так и с алюминием [15].

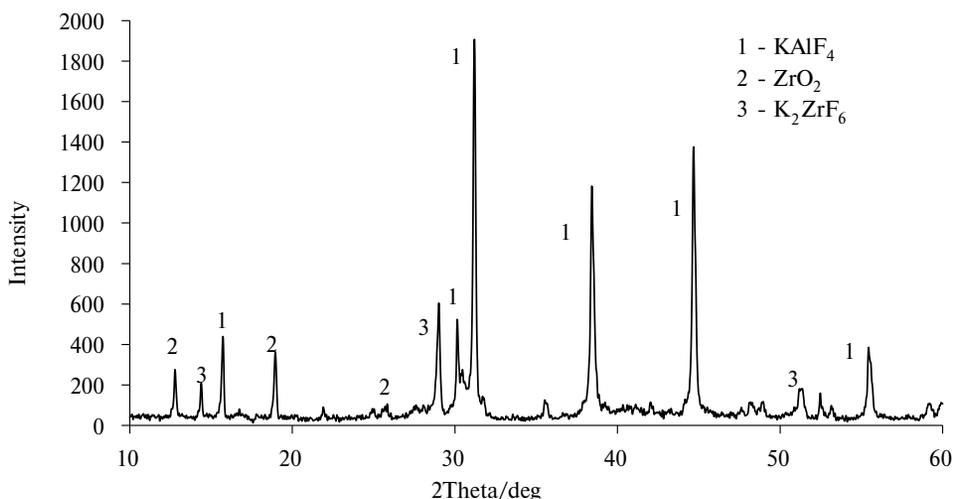


Рис. 7. Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF₃-(0.5 мас. %)Al₂O₃ с 1 мас. % ZrO₂ (1) и 5 мас. % K₂ZrF₆ (2) при температуре 750°C и скорости развертки потенциала 0.3 В/с.

ВЫВОДЫ

Катодные токи электровыделения алюминия появляются при потенциалах $-1.6 \dots -1.7$ В. относительно потенциала CO/CO_2 электрода.

При введении K_2ZrF_6 в расплав $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ разряд ионов циркония происходит в диапазоне потенциалов от -1.3 до -1.6 В.

При добавке оксида на катодной ветви вольтамперограмм наблюдается два перегиба при потенциалах -1.4 и -1.7 В, в то время как при восстановлении фторцирконатов наблюдается лишь один перегиб при потенциале -1.3 В. Наличие двух откликов при введении оксида может быть вызвано как электровыделением элементарного циркония в две электрохимические стадии, так и разрядом цирконий-содержащих ионов разного состава.

Независимо от состава добавки, в расплаве могут присутствовать как фторцирконат калия, так и оксид циркония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филатов А.А. и др. Коррозионное поведение сплавов и лигатур Al-Zr в растворе NaCl // Бутлеровские сообщения. 2018. **55**. № 8. С. 109–115.
2. Уткин Н.И. Металлургия цветных металлов. Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1985.
3. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. МИСиС.: М., 2002.
4. А.А. Филатов П.С. Першин, А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев. Получение сплавов и лигатур Al-Zr при электролизе расплавов $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{ZrO}_2$ // Цветные металлы. 2017. № 11. С. 27–31.
5. A.V. Suzdaltsev, A. A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, A.A. Pankratov, N.G. Molchanova, and Yu.P. Zaikov. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide–fluoride melts // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 133–138.
6. Filatov A.A., et. al. Synthesis of Al-Zr master alloys via the electrolysis of $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{ZrO}_2$ melts // Journal of the Electrochemical Society. 2018. **165**. № 2. P. 28–34.
7. Аписаров А.П. и др. Физико-химические свойства расплавленных электролитов $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3$ // Электрохимия. 2010. № 46. С. 672–678.
8. Pershin P.S., et. al. Synthesis of Al-Zr alloys via ZrO_2 aluminum-thermal reduction in $\text{KF}-\text{AlF}_3$ -based melts // Metallurgical and Materials Transactions B. 2017. **48**. P. 1962–1969.
9. P.S. Pershin, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov. Synthesis of silumins in $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{SiO}_2$ melt // J. Electrochemical Society. 2016. **163**. № 5. P. 167–170.
10. Першин П.С. и др. Катодные процессы при синтезе сплавов Al-Zr в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ // Бутлеровские сообщения. 2017. **49**. №2. С. 110–116.
11. Бондарев Б.И. Модифицирование алюминиевых деформируемых сплавов. М.: Металлургия, 1979. С.134–135.
12. A.Yu. Nikolaev, A.V. Suzdaltsev, P.V. Polyakov, Yu.P. Zaikov. Cathode process at the electrolysis of $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ melts and suspensions // Journal of the Electrochemical Society. 2017. **164**. № 8. P. 5315–5321.
13. Turkdogan E. T. Physical Chemistry of High-Temperature Technology // Academic Press. NY. 1980.
14. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Том 1. М.: Машиностроение, 1996.

KINETICS OF ELECTROREDUCTION OF FLUOROZIRCONATES IN FLUORIDE MELTS

A. A. Filatov

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

At present, the demand for aluminum alloys, including those with zirconium additives, is growing significantly. One of the methods for producing such alloys is the reduction of alkali and alkaline earth metal fluorozirconates in molten salts; this method is characterized by a high degree of extraction and process intensity. According to scientific and technical literature, the use of electrolysis can contribute to increasing the efficiency of such processes, in connection with which, it is relevant to study the electrochemical behavior of fluorozirconates in molten media. Using the cyclic chronovoltammetry method, some patterns of electroreduction of zirconium and aluminum from a low-melting melt of $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ at a temperature of 750°C were studied, depending on the composition of the additive and the substrate material. A series of polarization curves were obtained, both in a pure melt and with additives of potassium fluorozirconate, at potential sweep rates from 0.01 to 2 V. It was shown that cathode currents of aluminum electrolysis appear at potentials of $-1.6\dots-1.7$ V, relative to the potential of the CO/CO_2 electrode, and a further shift of the potential to the cathode region leads to the joint release of aluminum and potassium. When K_2ZrF_6 is introduced into the $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ melt, a discharge area of zirconium ions appears on the cathode branch of the voltammograms at potentials of -1.4 and -1.6 V. When comparing the voltammograms obtained with the addition of zirconium oxide and potassium fluorozirconate under otherwise equal conditions, it was found that when the oxide is added, two inflections are observed on the cathode branch of the voltammograms at potentials of -1.4 and -1.7 V, while only one inflection is observed at a potential of -1.3 V upon reduction of fluorozirconate. The presence of two responses when introducing the oxide can be caused by both the electrolysis of elemental zirconium in two electrochemical stages and the discharge of zirconium-containing ions of different composition. Analysis of the diffraction patterns of the melts shows that, regardless of the composition of the additive, both potassium fluorozirconate and zirconium oxide can be present in the melt. Based on the data obtained, it can be concluded that zirconium can either discharge in several stages or form a number of intermediate compounds when interacting with the components of the melt.

Keywords: zirconium, oxide, fluorozirconate, melt, electrolysis, chronovoltammetry

REFERENCES

1. Filatov A.A. Korrozionnoye povedeniye splavov i ligatura Al-Zr v rastvore NaCl [Corrosion behavior of Al-Zr alloys and ligatures in NaCl solution] // *Butlerovskiye soobshcheniya*. 2018. **55**. №8. P. 109–115. [In Russian].
2. Utkin N.I. Metallurgiya tsvetnykh metallov. Uchebnik dlya vuzov [Metallurgy of non-ferrous metals]. Textbook for universities. M.: Metallurgya, 1985. [In Russian].
3. V.I. Napalkov, S.V. Makhov. Modifitsirovannoye legirovaniye, vozdeystviye i magniya [Alloying and modification of aluminum and magnesium]. MISiS: M., 2002. [In Russian].

4. Filatov A.A. Polucheniye splavov i ligatur Al-Zr pri elektrolize rasplavov KF-NaF-AlF₃-ZrO₂ [Production of Al-Zr alloys and ligatures by electrolysis of KF-NaF-AlF₃-ZrO₂ melts] // Tsvetnyye metally. 2017. № 11. P. 27–31. [In Russian].
5. A.V. Suzdaltsev, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, A.A. Pankratov, N.G. Molchanova, and Yu.P. Zaikov. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide–fluoride melts // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 133–138.
6. Filatov A.A., et al. Synthesis of Al-Zr master alloys via the electrolysis of KF-NaF-AlF₃-ZrO₂ melts // Journal of the Electrochemical Society. 2018. **165**. № 2. P. 28–34.
7. Apisarov A.P., [et al.]. Fiziko-khimicheskiye svoystva rasplavlennykh elektrolitov KF-NaF-AlF₃ [Physicochemical properties of molten electrolytes KF-NaF-AlF₃] // Elektrokimiya. 2010. № 46. P. 672–678. [In Russian].
8. Pershin P.S., et. al. Synthesis of Al-Zr alloys via ZrO₂ aluminum-thermal reduction in KF-AlF₃-based melts // Metallurgical and Materials Transactions B. 2017. **48**. P. 1962–1969.
9. P.S. Pershin, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov. Synthesis of silumins in KF–AlF₃–SiO₂ melt // J. Electrochemical Society. 2016. **163**. № 5. P. 167–170.
10. Pershin P.S., [et al.]. Katodnyye protsessy pri sinteze splavov Al-Zr v rasplave KF-AlF₃-Al₂O₃-ZrO₂ [Cathode processes in the synthesis of Al-Zr alloys in the KF-AlF₃-Al₂O₃-ZrO₂ melt] // Butlerovskiye soobshcheniya. 2017. **49**. № 2. P. 110–116. [In Russian].
11. Bondarev B.I. Modifitsirovannyye alyuminiyevyye deformiruyemye splavy [Modification of aluminum deformable alloys]. M.: Metallurgiya. 1979, P. 134–135. [In Russian].
12. A.Yu. Nikolaev, A.V. Suzdaltsev, P. V. Polyakov, Yu. P. Zaikov. Cathode process at the electrolysis of KF-AlF₃-Al₂O₃ melts and suspensions // Journal of the Electrochemical Society. 2017. **164**. № 8. P. 5315–5321.
13. Turkdogan E.T. Physical Chemistry of High-Temperature Technology // Academic Press. NY. 1980.
14. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih system [Phase diagrams of binary metallic systems]: Handbook. Vol. 1. M.: Mashinostroyeniye, 1996. [In Russian].