

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

На правах рукописи

НИКОЛАЕВ Андрей Юрьевич

**ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГАТУР АЛЮМИНИЙ-СКАНДИЙ
В РАСПЛАВАХ KF-NaF-AlF₃-Sc₂O₃**

2.6.9. – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Юрий Павлович ЗАЙКОВ

Екатеринбург – 2021 г

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ	
KF-AlF₃-Al₂O₃, KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃	11
1.1 Методика эксперимента.....	12
1.1.1 Приготовление расплавов.....	12
1.1.2 Лабораторные установки для измерений.....	15
1.2 Стационарная катодная поляризация	18
1.2.1 Влияние содержания Al ₂ O ₃ в расплаве.....	18
1.2.2 Влияние мольного отношения [KF]/[AlF ₃].....	22
1.2.3 Влияние температуры	24
1.2.4 Влияние добавки NaF.....	26
1.3 Электролиз расплавов KF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃ , KF-NaF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃	27
1.4 Циклическая хроновольтамперометрия в расплавах KF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃ , KF-NaF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃	32
1.4.1 Влияние содержания Al ₂ O ₃ в расплаве.....	32
1.4.2 Влияние материала подложки.....	35
1.4.3 Влияние мольного отношения [KF]/[AlF ₃].....	36
1.4.4 Влияние температуры.....	37
1.4.5 Влияние добавки NaF.....	41
1.5 Закономерности механизма катодного процесса электровыделения алюминия.....	43
1.5 Выводы к главе 1.....	49
ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И СКАНДИЯ ИЗ	
ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ И ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ	51
2.1 Кинетика электровыделения алюминия и скандия из расплавов KF-AlF ₃ -Sc ₂ O ₃ , KF-NaF-AlF ₃ -Sc ₂ O ₃ , LiF-CaF ₂	53
2.2 Электролиз расплавов KF-AlF ₃ -Sc ₂ O ₃ , KF-NaF-AlF ₃ -Sc ₂ O ₃	60
2.3 Выводы к главе 2.....	66

**ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГАТУР АЛЮМИНИЙ-СКАНДИЙ В
РАСПЛАВЕ 1,5[KF-(10мас.%) NaF]-AlF₃-Sc₂O₃ НА**

ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОМ АЛЮМИНИЕВОМ КАТОДЕ.....	68
3.1 Алюмотермическое восстановление оксида скандия в расплаве 1,5 [KF-(10мас.%) NaF]-AlF ₃ -Sc ₂ O ₃	70
3.2 Получение лигатур Al-Sc электролизом расплава 1,5 [KF-(10мас.%) NaF]-AlF ₃ -Sc ₂ O ₃ с алюминиевым катодом	73
3.2.1 Методика электролизных испытаний.....	74
3.2.2 Влияние катодной плотности тока и длительности электролиза на содержание и извлечение Sc в лигатуру	75
3.2.3 Непрерывное получение лигатур Al-Sc с применением электролиза.....	81
3.2.4 Структура полученных лигатур Al-Sc.....	90
3.2.5 Сравнительный анализ способов получения лигатур Al-Sc.....	94
3.2.6 Разработка основ технологии получения лигатур Al-Sc.....	95
3.2.7 Оценка эффективности технологии получения лигатур Al-Sc.....	100
3.3 Выводы к главе 3.....	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	103
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	107

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

С развитием робототехники, автомобиле- и судостроения, аэрокосмической промышленности резко возрос спрос на сплавы и композиционные материалы на основе алюминия. Востребованными полупродуктами являются алюмо-скандиевые лигатуры, которые могут применяться для модифицирования существующих и создания новых алюминиевых сплавов [1,2].

В настоящее время высокая себестоимость производимых сплавов и лигатур Al-Sc ограничивает объем их использования. Обусловлено это тем, что существующие технологии получения сплавов и лигатур Al-Sc включают алюмотермическое восстановление солей скандия под слоем солевого флюса при температуре около 900°C [3]. В качестве сырья используются относительно дорогой фторид скандия и алюминий, получаемый электролизом криолит-глиноземного расплава. Таким образом, стоимость получения и транспортировки алюминия и фторида скандия включаются в себестоимость производимого сплава Al-Sc. Помимо этого, существенным недостатком является необходимость периодической замены или регенерации солевого флюса, используемого при получении сплава. Это вызывает невозвратные потери ценного скандийсодержащего компонента и удорожание конечного продукта.

Экономически более выгодным представляется электролизное получение лигатур Al-Sc из более дешевого скандийсодержащего сырья – Sc₂O₃. Такой способ исключает операции охлаждения, транспортировки и повторного нагрева полученного чистого алюминия, а также не требует дополнительного реактора для производства лигатур Al-Sc [4–7]. Однако и данная технология обладает рядом существенных недостатков, среди которых высокая температура процесса (950-960°C), низкая степень извлечения скандия, высокие энерго- и ресурсозатраты.

В качестве альтернативы были предложены электролитические способы получения лигатур Al-Sc из расплавов LiF-ScF₃-ScCl₃-Sc₂O₃ при 750-850°C [8], KF-AlF₃-Sc₂O₃ при 750°C [9, 10], CaCl₂-Sc₂O₃ при 850°C [11], KCl-LiCl-ScCl₃-AlCl₃ при 450-500°C [12], а также инъекция порошковой смеси фторидов и оксидов Na, K, Ca, Al, Sc инертным газом в расплавленный алюминий [13].

Наиболее перспективным из перечисленных способов представляется получение лигатур Al-Sc электролизом расплава KF-AlF₃ с добавками NaF, Al₂O₃ и Sc₂O₃ при 700-800°C [14–16]. Выбранный расплав не гигроскопичен, и для реализации процесса не требуются дорогостоящие ScF₃ и ScCl₃. Однако данные относительно кинетики и механизма электровыделения как алюминия, так и алюминия со скандием при электролизе данного расплава, необходимые для разработки научных основ технологии, ограничены и противоречивы [9, 10, 17–21].

Степень разработанности темы исследования

Известны работы по изучению механизма электровыделения алюминия методами вольтамперометрии и хроноамперометрии на платине [17], графите [18–20] из расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃ при 700-750°C. Показано, что при разряде алюминия на платине образуется ряд интерметаллидных соединений, выделение алюминия на графите сопровождается разрядом калия и быстрым разрушением графита. Эти процессы затрудняют понимание механизма катодного процесса и влияют на оценку кинетических параметров катодного выделения алюминия из расплава KF-AlF₃-Al₂O₃. Эксперименты по исследованию совместного электровыделения алюминия и скандия из расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃-Sc₂O₃ на вольфраме [9, 10] также не проясняют механизм катодного процесса. В работе [9] были получены лигатуры Al-Sc с содержанием скандия до 1,27 мас.%, но данные о влиянии различных параметров электролиза на содержание скандия в алюминии слишком ограничены. Данные по разряду алюминия на вольфраме [22] подтверждают результаты, полученные нами ранее [23] и представленные в этой работе.

Цель работы

Разработать электрохимический способ получения лигатур Al-Sc в расплаве KF-NaF-AlF₃-Sc₂O

Основные задачи исследования:

- экспериментальное исследование кинетики и закономерностей механизма катодного электровыделения алюминия из расплавов KF-AlF₃ с добавками NaF и Al₂O₃;
- изучение кинетики и закономерностей механизма совместного катодного электровыделения алюминия и скандия из расплавов KF-AlF₃ с добавками NaF и Sc₂O₃;
- определение режимов синтеза лигатур Al-Sc при электролизе расплавов KF-AlF₃, KF-NaF-AlF₃ с добавками Sc₂O₃;

- синтез лигатур Al-Sc при электролизе расплавов KF-NaF-AlF₃ с добавками Sc₂O₃;

- изучение влияния условий синтеза на структуру Al-Sc лигатур.

Научная новизна работы

Установлены кинетические параметры и уточнен механизм электровыделения алюминия из расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃ и KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ при варьировании состава электролита и условий электролиза. Впервые получены систематические данные по кинетике совместного электровыделения алюминия и скандия из расплавов KF-AlF₃-Sc₂O₃ и KF-NaF-AlF₃-Sc₂O₃ в зависимости от состава расплава и условий электролиза, определены закономерности механизма их совместного электровыделения. Установлены закономерности алюмотермического восстановления Sc₂O₃ в расплаве KF-NaF-AlF₃-Sc₂O₃. Определены параметры электролитического синтеза лигатур в расплаве KF-NaF-AlF₃ с добавками Sc₂O₃. Электролизом расплава KF-NaF-AlF₃ с добавками Sc₂O₃ получены Al-Sc лигатуры с содержанием скандия до 2,5 мас.% на жидкометаллическом алюминиевом катоде, а также катодные осадки, содержащие преимущественно фазы интерметаллидного соединения Al₃Sc, на вольфрамовом катоде. Разработан и апробирован на крупнолабораторном электролизере с силой тока 100 А новый энергоэффективный способ получения лигатур Al-Sc с содержанием скандия до 2,5 мас.%. Разработаны рекомендации для опытно-промышленной реализации способа.

Теоретическая значимость работы

Установлена кинетика и закономерности механизма электровыделения алюминия, а также совместного электровыделения алюминия со скандием из легкоплавких расплавов на основе системы KF-AlF₃ с добавками NaF, Al₂O₃ и Sc₂O₃. Определено влияние температуры, мольного отношения $([KF]+[NaF])/[AlF_3]$, концентраций Al₂O₃ и Sc₂O₃ в электролите на кинетику катодного процесса.

Практическая значимость работы

Полученные результаты являются основой для разработки новых ресурсосберегающих технологий получения алюминия и лигатур Al-Sc при электролизе расплавов KF-AlF₃ с добавками NaF, Al₂O₃ и Sc₂O₃. Разработанные способы экспериментально апробированы в ООО «РУСАЛ ИТЦ».

Методология и методы исследования

При электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}$ на катоде первым выделяется алюминий. Поэтому начальный этап исследований был посвящен изучению электрохимического восстановления алюминия, имеющиеся в литературе сведения о котором крайне ограничены. Вторая часть работы касалась совместного электровыделения алюминия и скандия при получении лигатур.

Для решения поставленных задач использовались следующие электрохимические методы: измерение поляризации в стационарных условиях, циклическая хроновольтамперометрия, гальваностатический электролиз. Для определения элементного и фазового состава расплавов и полученных лигатур Al-Sc использовали атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофазовый анализ, сканирующую электронную микроскопию, микрорентгеноспектральный анализ, метод карботермического восстановительного плавления в потоке инертного газа (для определения концентрации кислорода в электролите). Микротвердость лигатур измеряли методом вдавливания алмазных наконечников по восстановленному отпечатку.

Положения, выносимые на защиту:

- закономерности кинетики и механизма катодного электровыделения алюминия из расплавов KF-AlF_3 с добавками NaF и Al_2O_3 ;
- закономерности кинетики и механизма совместного катодного электровыделения алюминия и скандия из оксидно-фторидных и фторидных расплавов с добавками Sc_2O_3 и ScF_3 ;
- влияние мольного отношения $([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3]$, добавок NaF , Al_2O_3 и Sc_2O_3 , материала катода и условий поляризации на кинетические параметры электровыделения алюминия, а также алюминия со скандием из расплавов на основе системы KF-AlF_3 ;
- закономерности алюмотермического восстановления Sc_2O_3 и параметры синтеза лигатур Al-Sc в расплаве KF-NaF-AlF_3 с добавками Sc_2O_3 ;
- условия синтеза лигатур Al-Sc при электролизе расплавов KF-NaF-AlF_3 с добавками Sc_2O_3 ;
- связь структурных характеристик лигатур Al-Sc с условиями синтеза.

Личный вклад автора

Выбор цели и направлений исследований, участие в постановке задач и непосредственное проведение экспериментов, анализ и обобщение полученных результатов, их научно-теоретическое обоснование, подготовка научных публикаций.

Достоверность полученных результатов диссертации подтверждена систематическими исследованиями с использованием современных приборов и методов электрохимического анализа, а также аттестованных методик аналитического контроля.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы представлены на Международной научно-технической конференции «Металлургия легких и тугоплавких металлов» (Екатеринбург, 2014), Международных научно-практических конференциях «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, 2014, 2016), Международной научно-практической конференции «Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2014), TMS 144th Annual Meeting & Exhibition (TMS-2015, Orlando, Florida, USA), XIV Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов (МиШР-14)» (Екатеринбург, 2015), 2-й Всероссийской молодежной научной конференции «Инновации в материаловедении» (Москва, 2015), 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry (Moscow, 2015), II-й Всероссийской научной конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2015), VII и VIII Международных конгрессах и выставках «Цветные металлы и минералы» (Красноярск, 2015, 2016), 26-й, 28-й и 29-й Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2016, 2018, 2019), V-й Международной конференции-школе по химической технологии ХТ'16 (Волгоград, 2016), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), 1-й Международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (Екатеринбург, 2017), 18th Israeli-Russian Bi-National Workshop “The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials” (Ein Bokek, Israel, 2019).

Публикации

Основное содержание диссертации отражено в 29 печатных работах, в том числе в 11 статьях в журналах баз данных Scopus и Web of Science и журналах из Перечня ВАК, 18 публикациях в материалах отечественных и зарубежных конференций, а также 4 патентах РФ и 1 международной заявке на изобретение.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 116 страницах машинописного текста, включает 12 таблиц, 65 рисунков. Библиографический список содержит 111 ссылок.

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

В первой главе представлены имеющиеся в литературе данные, касающиеся кинетики и механизма катодного процесса в расплавах KF-AlF₃ с добавками NaF и Al₂O₃. На основании доступных сведений о физико-химических свойствах исследуемых систем выбраны составы расплавов и условия проведения экспериментов. Подробно изложены методики приготовления расплавов, описаны экспериментальные установки и методики стационарных и нестационарных экспериментальных электрохимических исследований. Приведены результаты измерений и данные о кинетике катодного электровыделения алюминия на стеклоуглероде и вольфраме из расплавов KF-AlF₃ с добавками NaF и Al₂O₃ в зависимости от температуры, мольного соотношения $([KF]+[NaF])/[AlF_3]$, содержания Al₂O₃ и NaF в расплаве. На основании анализа этих данных предложены закономерности механизма катодного процесса в расплавах KF-AlF₃ с добавками NaF и Al₂O₃.

Во второй главе методами вольтамперометрии, измерения поляризации в стационарных условиях и гальваностатического электролиза исследованы закономерности совместного электровыделения алюминия и скандия из расплавов KF-AlF₃, LiF-CaF₂ с добавками NaF, Sc₂O₃ и ScF₃. Изучено влияние условий электролиза на кинетику совместного электровыделения алюминия и скандия на вольфраме и стеклоуглероде. Определены параметры электровыделения алюминия и скандия из расплавов KF-AlF₃ с добавками NaF, Sc₂O₃, и закономерности механизма

электрохимического синтеза лигатур Al-Sc. Получены лигатуры Al-Sc с содержанием скандия до 27,2 мас.%.

В третьей главе представлены результаты исследований по синтезу лигатур Al-Sc алюмотермическим и электролитическим способами в расплаве KF-NaF-AlF_3 . Проанализировано влияние состава расплава и условий технологического процесса на извлечение скандия из его оксида в алюминий. Описаны результаты длительных экспериментов по электрохимическому получению лигатур Al-Sc с содержанием скандия до 2,5 мас.%. Представлены данные, касающиеся элементного состава и структуры полученных лигатур. Приведена сравнительная оценка технико-экономических показателей предложенного способа получения лигатуры Al-Sc по сравнению со способом алюмотермического синтеза под слоем солевого флюса.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Расплавы на основе солевой системы KF-AlF_3 являются перспективными электролитами для низкотемпературного ($700\text{-}850^\circ\text{C}$) электролиза алюминия и получения сплавов и лигатур на его основе [14–16, 21, 24–26]. Существенным преимуществом данных расплавов является возможность использования при их электролизе инертных кислород-выделяющих анодов и смачиваемых алюминием катодов [27–30]. К настоящему времени выполнен большой объем исследований, направленных на изучение процессов, протекающих на металлических, керамических и керметных анодах при электролизе расплавов на основе $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [28, 31–33]. Гораздо меньше внимания в научно-технической литературе уделяется катодным процессам, а для исследуемых низкотемпературных алюминий-содержащих расплавов экспериментальные данные практически отсутствуют. В работах [33, 34] показано, что катодное перенапряжение на жидком алюминии при электролизе расплава $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $960\text{-}1000^\circ\text{C}$ и катодной плотности тока $0,8\text{-}1,0\text{ A/cm}^2$ составляет не более 50 мВ. При этом даже выделение натрия на катоде не должно сказываться на стабильности процесса ввиду высокого давления его паров при данных температурах (температура кипения натрия составляет 882°C [35]).

При уменьшении температуры электролиза и изменении катионного состава расплава катодный процесс может оказывать существенное влияние не только на величину катодного перенапряжения, но и на весь процесс в целом, так как:

- уменьшаются плотности тока выделения алюминия;
- калий не образует сплавов с алюминием, в отличие от натрия [36, 37];
- температура кипения калия составляет 759°C [38];
- изменение состава электролита в прикатодном слое более критично (образование твёрдой соли на поверхности катода) в расплаве KF-AlF_3 , чем в обычном криолит-глиноземном расплаве при высоких криолитовых отношениях [39-42].

Из вышперечисленного следует, что для осуществления электролиза расплава KF-AlF_3 с добавками NaF и Al_2O_3 необходимо знать кинетику и термодинамику катодного процесса, т.е. рассчитать или измерить потенциалы выделения алюминия, определить перенапряжение и плотность тока выделения алюминия в зависимости от

состава электролита и температуры электролиза. Это позволит исключить выделение калия, образование твердой соли на поверхности катода и обеспечить стабильность электролиза без разрушения углеродной подины и пассивации катода.

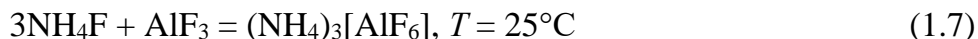
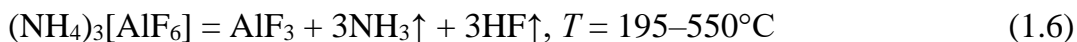
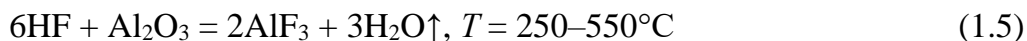
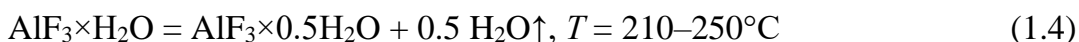
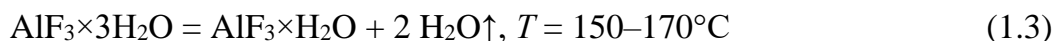
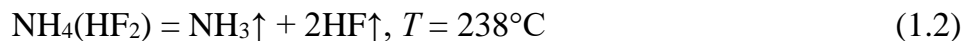
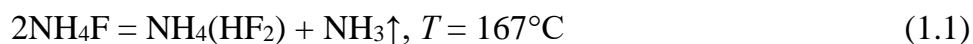
Поскольку натрий является основной примесью в глиноземе, а также оксиде скандия, полученном из отходов глиноземного производства, он может накапливаться в электролите в процессе электролиза и выводится из него совместно с алюминием. Поэтому изучение кинетики катодного процесса в расплавах, содержащих NaF, представляет практический и научный интерес. Известно, что расплавы с концентрацией NaF 10 мас.% обладают лучшими физико-химическими свойствами, такими как высокая электропроводность, низкое давление паров, широкий диапазон рабочих температур при изменении концентрации NaF. Из недостатков можно отметить, что добавки NaF приводят к повышению температуры ликвидуса расплава и снижению растворимости Al_2O_3 [33, 43].

В данной главе приведены результаты исследований кинетики и закономерностей механизма катодного процесса на стеклоуглероде и вольфраме в расплавах KF- AlF_3 с добавками NaF и Al_2O_3 [23, 44].

1.1. Методика эксперимента

1.1.1 Приготовление расплавов

Расплавы готовили из реактивов KF×HF (ЧДА), AlF_3 (Ч), NaF (ОСЧ), NH_4F (ОСЧ) производства ОАО «Вектон» и Al_2O_3 – ОАО «Ачинский глиноземный комбинат». Для очистки фторида алюминия от примеси оксида алюминия и других кислородсодержащих примесей его постепенно нагревали с фторидом аммония в стеклоуглеродном (СУ) тигле. Одна часть NH_4F (10% от массы AlF_3) была помещена на дно тигля, а другая часть была смешана с фторидом алюминия в соотношении: 11 г NH_4F на 100 г AlF_3 . Эту смесь последовательно нагревали сначала до 200°C с выдержкой 1,5 часа (реакции (1.1), (1.3), (1.7)), затем до 280°C (реакция (1.2), (1.4), (1.5)) с выдержкой 1,5 часа и до 550°C с выдержкой 4 часа (реакция (1.5), (1.6)) до окончания газоотделения [45]:



Слабый запах аммиака, обусловленный реакцией (1.1), появляется при температуре $\approx 180^\circ\text{C}$. При $450\text{--}500^\circ\text{C}$ начинается интенсивное выделение газа, связанное с протеканием реакции (1.6), до этой температуры газовыделение слабое, что объясняется протеканием реакции (1.7). Нагрев выше 550°C нежелателен, так как это приведет к гидролизу фторида алюминия, который частично может происходить и при 400°C , но особенно интенсивно – при температуре более 600°C с образованием фторокислов алюминия примерного состава $\text{Al}_7\text{F}_{10}\text{O}$ [45].

Для приготовления электролита очищенный AlF_3 смешивали с $\text{KF} \times \text{HF}$ в необходимой пропорции. Концентрацию HF в $\text{KF} \times \text{HF}$ определяли методом титрования. Разложение $\text{KF} \times \text{HF}$ происходит в диапазоне температур $300\text{--}400^\circ\text{C}$, выделяющийся HF предотвращает гидролиз соли при сплавлении и фторирует кислородсодержащие примеси. Смесь солей помещали в СУ тигель и ступенчато нагревали: сначала до 300°C , затем до 500°C с выдержкой при каждой температуре в течение 2 часов. После этого смесь расплавляли и проводили электролиз для удаления HF , H_2O и ионов кислорода из электролита. Аналогично [46] в качестве катода использовали стержень из спектрально чистого углерода, анодом служил СУ стакан, процесс вели при потенциале газовыделения на катоде до его прекращения.

После удаления HF из расплава осуществляли контроль мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ методом термического анализа по температуре ликвидуса. Для измерения температуры использовали платина-платинородиевую термопару. В случае необходимости проводили корректировку мольного отношения. После приготовления электролит разливали в графитовые изложницы для получения слитков массой $150\text{--}200$ г. Готовый электролит хранили в эксикаторе с влагопоглощающим агентом P_2O_5 в пакетах zip-lock.

Элементный состав расплавов до и после измерений определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo scientific, USA).

Анализ электролита на содержание кислорода методом карботермического восстановительного плавления в потоке инертного газа проводили на приборе LECO ОН836 при нагревании небольшого количества образца ($\approx 0,05$ г) в графитовом тигле при высокой температуре (до 2900°C) в течение короткого времени (80 с.). Оксид в образце реагировал с углеродом при $\approx 2500^\circ\text{C}$ с образованием смеси газов CO и CO_2 , далее концентрация этих газов определялась в детекторе методом инфракрасной спектроскопии. Анализируемые пробы герметизировали в оловянных капсулах в атмосфере аргона в боксе. Содержание кислорода в оксидной пленке на поверхности этих капсул было определено в серии холостых экспериментов, где пустые тигли были проанализированы вместе с капсулами в условиях идентичных условиям анализа образцов. Калибровку прибора проводили по стандартным образцам фирмы LECO и сопоставляли с анализом кислорода в образцах Al_2O_3 и ZrO_2 , содержание кислорода, определенное прибором, соответствовало теоретическому содержанию кислорода в этих оксидах.

В приготовленном по данной методике расплаве содержалось не более 0,1 мас.% Al_2O_3 . Затем в полученный расплав добавляли необходимое количество Al_2O_3 или Sc_2O_3 . Добавку NaF вводили в виде заранее приготовленного расплава $1,5\text{NaF}-\text{AlF}_3$, который имеет температуру ликвидуса 770°C , что значительно повышает скорость ее растворения. Чтобы избежать наличия нерастворенной фазы в исследуемых расплавах все составы подбирали на основании фазовых диаграмм, значений температур ликвидуса и растворимости Al_2O_3 [15, 26, 39–42, 46, 47] в них. Оптимальные составы с точки зрения снижения рабочей температуры процесса синтеза лигатур $\text{Al}-\text{Sc}$ при сохранении достаточной растворимости оксида алюминия приведены в Таблице 1.1. Масса расплава в ячейке составляла 150–200 г.

Таблица 1.1. Мольное отношение и свойства исследуемых расплавов KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃

Соотношение ([KF]+[NaF])/[AlF ₃], моль/моль	T _{эксп} , °C	Концентрация NaF, мас.%	Растворимость Al ₂ O ₃ при T _{эксп} , мас.% [26, 41, 42, 46]
1.3	670	0	4,2*
	715	0	4,9
	750	0	5,5
1.5	715	0	5,7
	750	0	6,9
	800	0	8,4
1.5	800	10	6,75
*экстраполяция			

1.1.2 Лабораторные установки для измерений

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке (Рисунок 1.1) в атмосфере воздуха в интервале температур от 670 до 800°C. Контейнером для расплава служил графитовый тигель (марка – МПГ-8), который одновременно являлся вспомогательным электродом, и помещался в защитный тигель из корунда. Стенки между двумя тиглями были заполнены графитовой крошкой для предотвращения окисления графитового тигля. Токоподвод к графитовому тиглю представлял собой нихромовый стержень, установленный в графитовой засыпке между двумя тиглями и экранированный выше уровня засыпки солодкой из корунда.

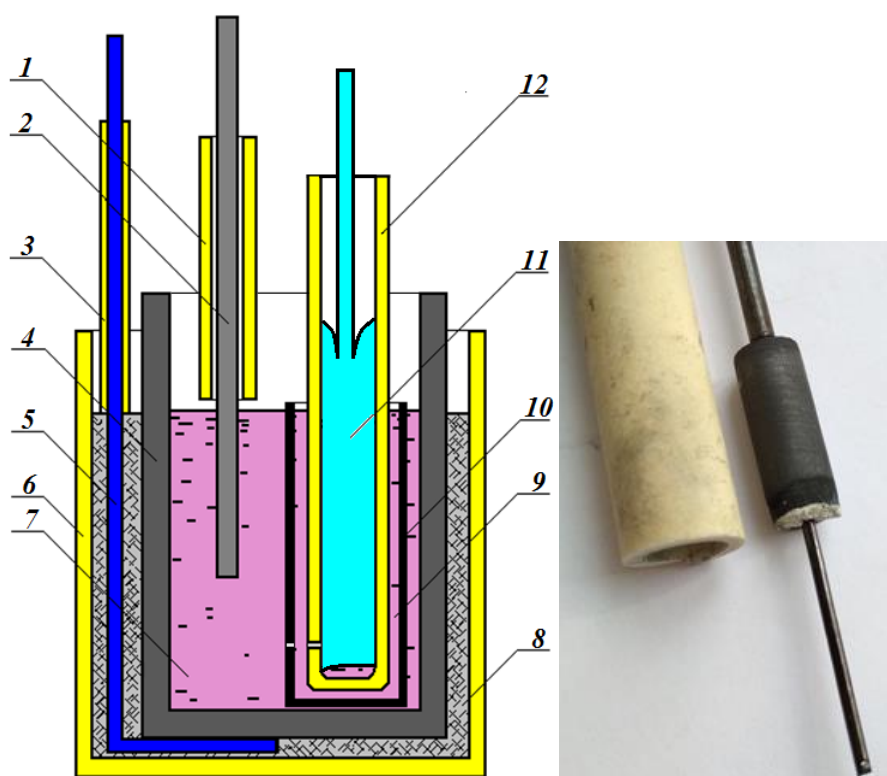


Рисунок 1.1 – Схема экспериментальной ячейки для электрохимических измерений и фотография конструкции рабочего электрода из СУ

1, 3 – защитные корундовые трубки; 2 – рабочий электрод; 4 – графитовый тигель (противоэлектрод); 5 – токоподвод к противоэлектроду; 6 – корундовый контейнер; 7, 9 – исследуемый расплав; 8 – графитовая крошка; 10 – пористый графитовый чехол; 11 – алюминиевый электрод сравнения; 12 – пористый корундовый чехол электрода сравнения

В качестве рабочих полупогруженных электродов использовали стержни из стеклоглерида марки СУ–2000 диаметром $1,9 \pm 0,1$ мм и вольфрама диаметром $0,75 \pm 0,05$ мм. Выбор материала катода был обусловлен относительно хорошей химической стойкостью стеклоглерида и вольфрама в жидком алюминии [37]. Диаметр электродов определяли перед каждой серией измерений электронным штангенциркулем с точностью до 0,01 мм. Для точного погружения электрода использовали штатив с механическим устройством погружения электрода, в котором использовалась червячная передача и шкала с ценой деления 1 мм. Электрод закрепляли в лапке штатива над расплавом и опускали до касания с расплавом, момент касания фиксировали визуально и по возникновению электрического контакта между опускаемым электродом и противоэлектродом. Для вольфрамового электрода глубина погружения составляла $15 \pm$

0,5 мм, для электрода из Cu – $10 \pm 0,5$ мм. Вольфрамовый электрод частично экранировали корундовой соломкой, которая не касалась расплава. Электрод из стеклоуглерода (цилиндр диаметром $1,9 \pm 0,1$ мм и высотой 40 ± 1 мм) соединяли через графитовый переходник со стальным стержнем (см. Рисунок 1.1). Вся конструкция экранировалась корундовым чехлом, «горячий» торец которого герметизировался замазкой из силикатного клея и оксида магния. При погружении стеклоуглеродного электрода корунд и замазка не касались электролита. Длинные стержни из стеклоуглерода невозможно было использовать из-за их большого омического сопротивления. В течение эксперимента форма и размер рабочих электродов не менялись. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала алюминиевого электрода сравнения [48].

Для серии экспериментов использовали электролит известного состава из одной партии. Приготовленный электролит помещали в графитовый тигель, который устанавливали в печь. Рабочее пространство печи защищали кварцевой трубой. В качестве крышки печи использовали пластины из стеклоуглерода. Печь разогревали до заданной температуры, при этом температуру электролита контролировали с помощью платина-платинородиевой термопары, которую погружали в электролит и термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, USA). Температуру в печи измеряли хромель-алюмелевой термопарой и поддерживали постоянной ($\pm 2^\circ\text{C}$) с помощью терморегулятора ВАРТА ТП703. После достижения необходимой температуры в расплав погружали электроды. После стабилизации температуры производили запись потенциала рабочего электрода относительно электрода сравнения до стационарного значения и проводили серию вольтамперных измерений, затем снимали стационарную поляризационную кривую, после этого изменяли температуру или концентрацию глинозема и повторяли измерения.

Измерения проводили при помощи AutoLab PGSTAT 302N с программным обеспечением NOVA 1.11 (Metrohm, Netherlands). Для определения и компенсации омической составляющей измерительной цепи при вольтамперных измерениях использовали процедуру «I-Interrupt high speed». Хроновольтамперограммы регистрировали при скоростях развертки потенциала от 0,05 до 0,5 В/с. Стационарные поляризационные кривые получали, используя процедуру «Chrono potentiometry high speed» и высокоскоростной модуль ADC750. Во всех измерениях использовали одни и

те же параметры процедур. Переменным параметром был ток поляризации рабочего электрода, который меняли по логарифмической шкале. Время установления стабильного значения потенциала в исследуемых условиях было 10 с, поэтому и время поляризации рабочего электрода составляло 10 с.

1.2 Стационарная катодная поляризация

С целью определения механизма и параметров процесса получения Al проводились стационарные поляризационные измерения в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃ с мольным отношением [KF]/[AlF₃] 1,3 и 1,5 в области температур от 670 до 800°C. Концентрация Al₂O₃ менялась в диапазоне от 0,1 до 6,9 мас.%. Использовали два вида катодов – смачиваемый и несмачиваемый. Известно, что металлы лучше, чем углерод смачиваются галогенидными расплавами и алюминием [49]. В качестве несмачиваемого алюминием электрода был выбран стеклоуглерод. В качестве смачиваемого алюминием электродом был выбран вольфрам, который образует с алюминием ряд интерметаллидных соединений [37]. Растворимость вольфрама в алюминии не превышает 0,024 ат.% при 660°C [37]. Таким образом низкая растворимость и скорость растворения вольфрама в алюминии не окажут сильного влияния на кинетические параметры электровосстановления алюминия.

Для изучения механизма катодного процесса изначально было исследовано влияние концентрации электроактивного компонента расплава на предельные токи электровыделения алюминия.

1.2.1 Влияние содержания Al₂O₃ в расплаве

На Рисунке 1.2 приведены стационарные катодные поляризационные кривые, полученные на стеклоуглероде и вольфраме в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃ с [KF]/[AlF₃] = 1.3 моль/моль и разным содержанием Al₂O₃ (0,1; 3,0; 5,5 мас.%) при температуре 750°C. При поляризации катода происходит смещение потенциала в область отрицательных

значений до величины - (0,3–0,5) В относительно потенциала алюминиевого электрода сравнения.

Дальнейшая поляризация катода приводит к появлению перегиба на поляризационной зависимости и сдвигу потенциала до значений - (0,7–0,8) В. Наблюдаемая площадка соответствует предельной плотности тока электровыделения алюминия. Отрицательнее - (0,7–0,8) В начинается выделения щелочного металла.

Стоит отметить, что с увеличением содержания Al_2O_3 в расплаве возрастает величина предельного тока электровыделения алюминия. Так, на вольфрамовом электроде при концентрации 0,1 мас.% он равен $0,42 \text{ А/см}^2$, а при 5,5 мас.% достигает величины $0,7 \text{ А/см}^2$. В случае диффузионного контроля электродного процесса можно записать:

$$i_{\text{пр.д.}} = \frac{nFD C}{\delta} \quad (1.8)$$

где: $i_{\text{пр.д.}}$ – предельный диффузионный ток А/см^2 ; n – число электронов; F – число Фарадея, Кл/моль; D – коэффициент диффузии электроактивных частиц, $\text{см}^2/\text{с}$; C – концентрация электроактивных частиц, моль/ см^3 , δ – толщина диффузионного слоя, см

Предельный диффузионный ток имеет прямо пропорциональную зависимость от концентрации электроактивного компонента в расплаве при постоянстве остальных параметров в уравнении (1.8). Из Рисунка 1.2 видно, что при увеличении содержания Al_2O_3 в расплаве с 0,1 до 5,5 мас.% предельный ток возрастает только в 1,7 раза. Такое возможно при смешанном контроле процесса или если происходит уменьшение площади электрода из-за его частичной пассивации. Последнее возможно за счет изменения состава приэлектродного слоя и образования на поверхности электрода проводящего твердожидкого слоя соли при переходе в двухфазную область фазовой диаграммы, который экранирует часть поверхности электрода (см. раздел 1.5).

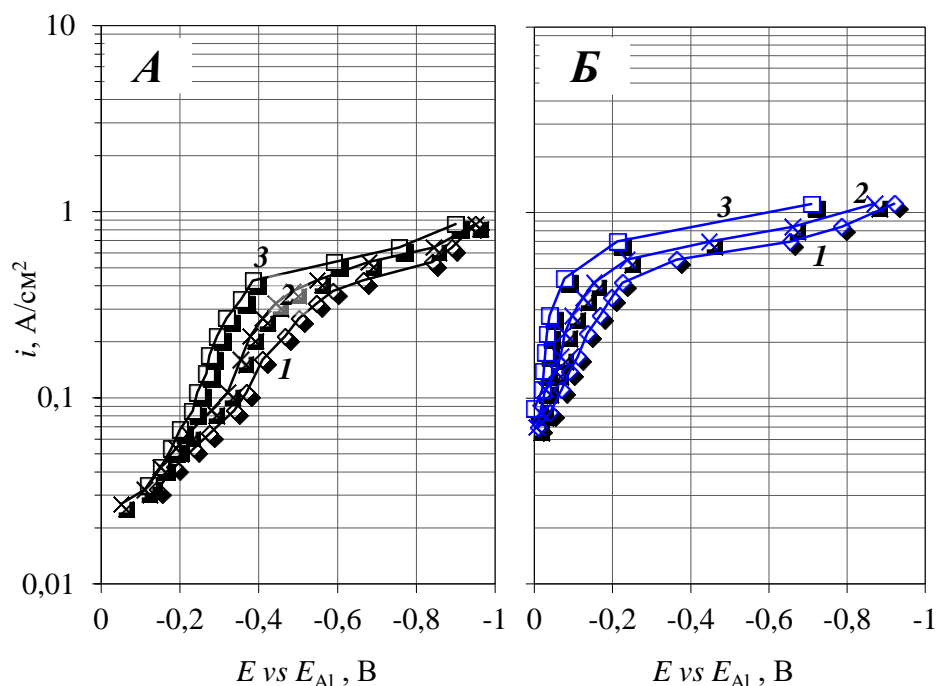


Рисунок 1.2 – Стационарные поляризационные кривые на стеклоуглероде (*A*) и вольфраме (*B*) в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$ моль/моль) при 750°C .

Содержание Al_2O_3 в расплаве, мас.‰: *1* – 0,1; *2* – 3,0; *3* – 5,5

Из представленных на Рисунке 1.2 кривых видно, что увеличение содержания Al_2O_3 в расплаве приводит к снижению величины перенапряжения электровыделения алюминия как на вольфраме, так и на стеклоуглероде. Более наглядно это показано на Рисунке 1.3, демонстрирующем катодное перенапряжение разряда алюминия на стеклоуглероде (*A*) и вольфраме (*B*) в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$ моль/моль) при 750°C в зависимости от содержания Al_2O_3 . Значение катодной плотности тока указано рядом с каждой кривой. Можно видеть, что перенапряжение выделения алюминия на смачиваемом электроде (вольфрам) меньше, чем на несмачиваемом (стеклоуглерод). Например, при плотности тока $0,3 \text{ A}/\text{cm}^2$ и концентрации Al_2O_3 в расплаве 3,0 мас.‰ перенапряжение выделения алюминия на вольфраме меньше чем на стеклоуглероде на 0,32 В.

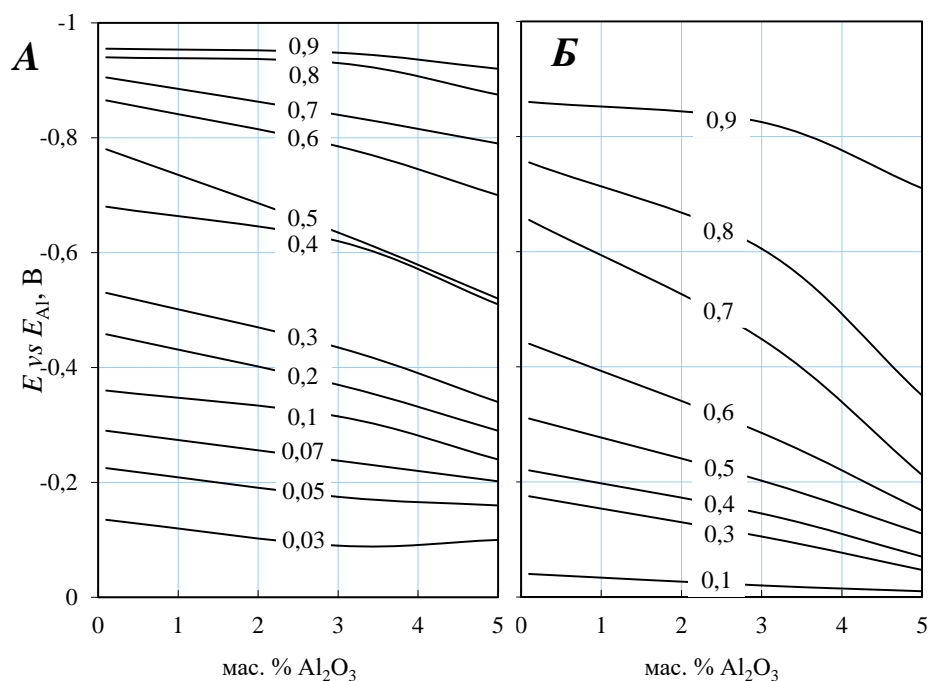


Рисунок 1.3 – Катодное перенапряжение на стеклоуглероде (*A*) и вольфраме (*B*) в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ ($[KF]/[AlF_3] = 1,3$ моль/моль) при $750^\circ C$ в зависимости от содержания Al_2O_3 . Цифры у кривых – плотность тока (A/cm^2)

Более наглядно влияние материала электрода на кинетику исследуемого процесса в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ видно из приведенных на Рисунке 1.4 стационарных катодных поляризационных зависимостей. Как и на Рисунке 1.3, видно, что перенапряжение электровыделения алюминия на вольфраме ниже в среднем на 0,2–0,3 В, а предельные плотности тока электровыделения алюминия в среднем в 1,5–2,0 раза выше, чем на стеклоуглероде при прочих равных условиях. Подобное влияние можно объяснить тем, что фактические рабочие поверхности вольфрама и стеклоуглерода различаются ввиду разной электрохимической активности материалов.

В области потенциалов отрицательнее -0,8 В наблюдается увеличение катодного тока за счет совместного электровыделения алюминия и калия. Как правило, это сопровождается характерными вспышками и треском около катода, а также быстрым разрушением стеклоуглерода.

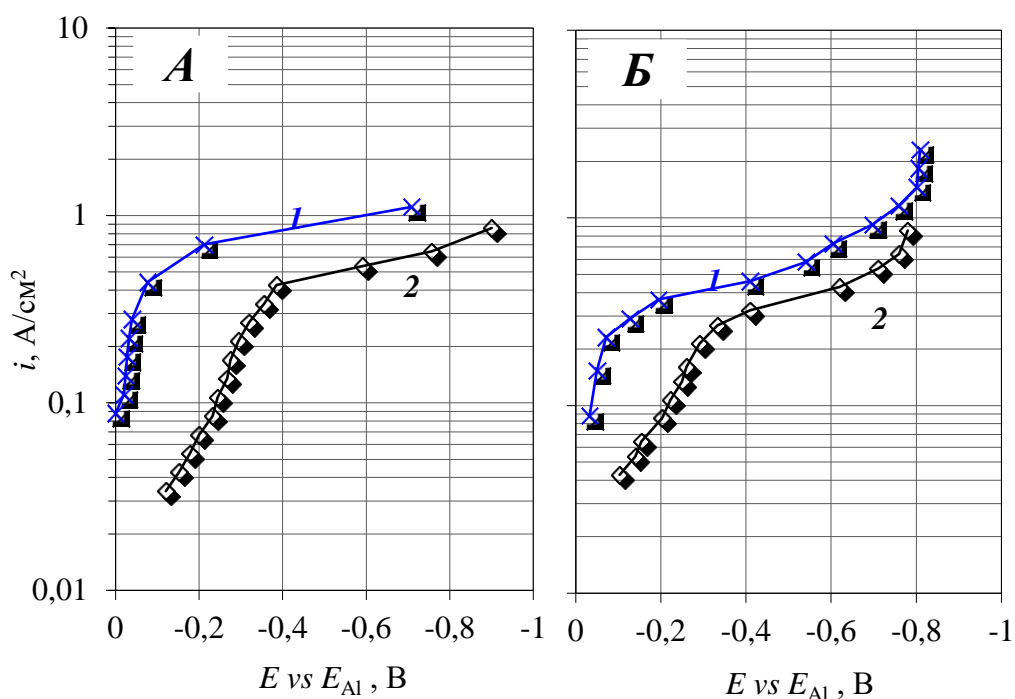


Рисунок 1.4 – Стационарные поляризационные кривые на вольфраме (1) и стеклоуглероде (2) в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ при температуре 750°C:

A - [KF]/[AlF₃] = 1,3 моль/моль, 5,5 мас.% Al₂O₃;

B - [KF]/[AlF₃] = 1,5 моль/моль, 6,9 мас.% Al₂O₃

Для понимания процессов протекающих в приэлектродном пространстве представляло интерес изучить влияние состава расплава на кинетику электродных процессов.

1.2.2 Влияние мольного отношения [KF]/[AlF₃]

На Рисунках 1.5 и 1.6 приведено влияние мольного отношения [KF]/[AlF₃] расплава на кинетику электровыделения алюминия на стеклоуглероде и вольфраме при разных температурах (715 и 750°C) в стационарном режиме. Приведенные поляризационные зависимости были получены в насыщенных по Al₂O₃ расплавах. Однако, даже несмотря на некоторое увеличение содержания Al₂O₃ при изменении мольного соотношения [KF]/[AlF₃] с 1,3 до 1,5 моль/моль катодное перенапряжение практически при всех плотностях тока растет, а плотности тока электровыделения алюминия снижаются, при прочих равных условиях.

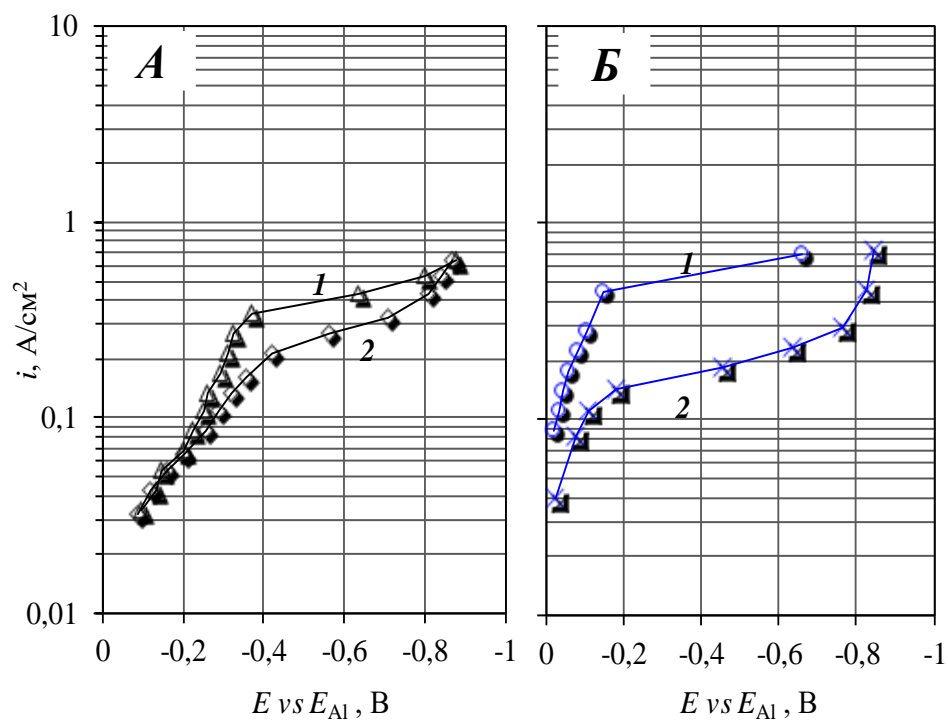


Рисунок 1.5 – Стационарные поляризационные кривые на стеклоуглероде (А) и вольфраме (Б) в расплавах $KF-AlF_3-Al_2O_3$ при температуре $715^\circ C$:

1 - $[KF]/[AlF_3] = 1,3$ моль/моль, 4,9 мас.% Al_2O_3 ;

2 - $[KF]/[AlF_3] = 1,5$ моль/моль, 5,7 мас.% Al_2O_3

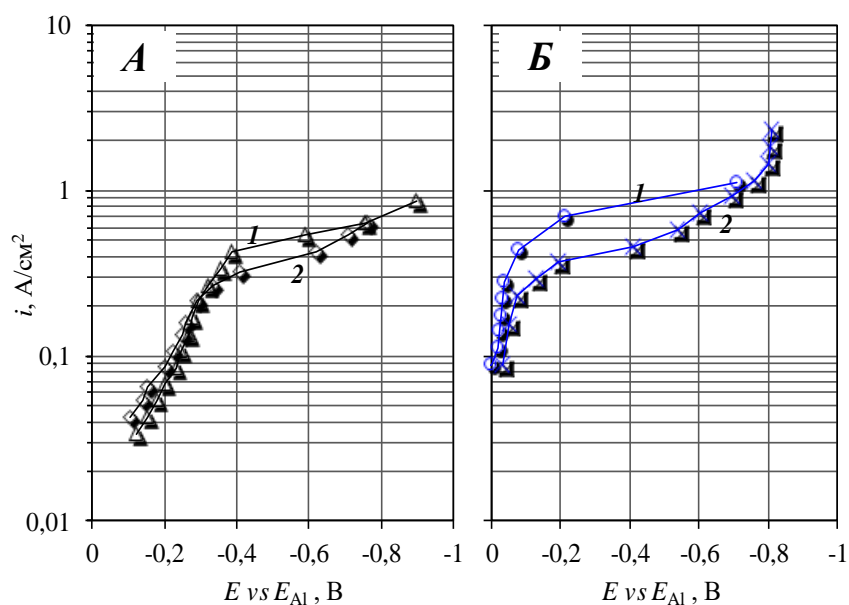


Рисунок 1.6 – Стационарные поляризационные кривые на стеклоуглероде (А) и вольфраме (Б) в расплавах $KF-AlF_3-Al_2O_3$ при температуре $750^\circ C$:

1 - $[KF]/[AlF_3] = 1,3$ моль/моль, 5,5 мас.% Al_2O_3 ;

2 - $[KF]/[AlF_3] = 1,5$ моль/моль, 6,9 мас.% Al_2O_3

Увеличение соотношения $[KF]/[AlF_3]$ с 1,3 до 1,5 моль/моль при температуре 715°C приводит к уменьшению предельных катодных плотностей тока электровыделения алюминия с 0,35 до 0,21 A/cm^2 на стеклоуглероде и с 0,45 до 0,15 A/cm^2 на вольфраме в области потенциалов от -0,2 до -0,6 В (Рисунок 1.5). При повышении температуры расплава до 750°C влияние мольного отношения на плотности тока выделения алюминия уменьшается (Рисунок 1.6). Это может быть обусловлено увеличением перегрева расплава над его температурой ликвидуса. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния температуры расплава на катодный процесс.

1.2.3 Влияние температуры

На Рисунках 1.7 и 1.8 показано влияние температуры на кинетику катодного электровыделения алюминия из расплавов $KF-AlF_3-Al_2O_3$ в стационарном режиме. На фоне слабого влияния концентрации Al_2O_3 в расплаве на предельную плотность тока электровыделения алюминия (увеличение концентрации Al_2O_3 в расплаве с 4,2 до 5,5 мас.% приводит к увеличению предельной плотности тока выделения алюминия на 7-10 %) можно отметить, что увеличение температуры расплава с 670°C до 750°C приводит к увеличению предельной плотности тока электровыделения алюминия в расплавах с $[KF]/[AlF_3] = 1,3$ моль/моль с 0,081 до 0,7 A/cm^2 для вольфрамового и с 0,214 до 0,426 A/cm^2 для стеклоуглеродного электрода. В расплавах с $[KF]/[AlF_3] = 1,5$ моль/моль увеличение температуры с 715°C до 800°C приводит к увеличению предельной плотности тока электровыделения алюминия с 0,182 до 0,583 A/cm^2 для вольфрамового и с 0,214 до 0,428 A/cm^2 для стеклоуглеродного электрода.

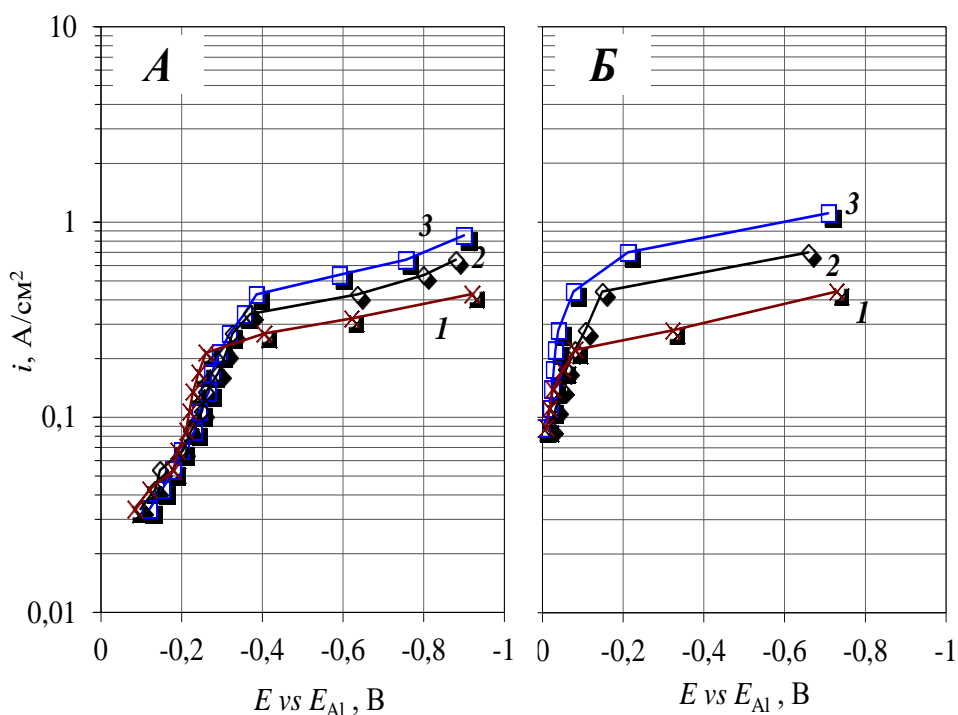


Рисунок 1.7 – Стационарные поляризационные кривые на стеклоуглероде (*A*) и вольфраме (*B*) в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$ моль/моль):
1 – температура 670°C , 4,2 мас.% Al_2O_3 ; *2* – температура 715°C , 4,9 мас.% Al_2O_3 ; *3* – температура 750°C , 5,5 мас.% Al_2O_3

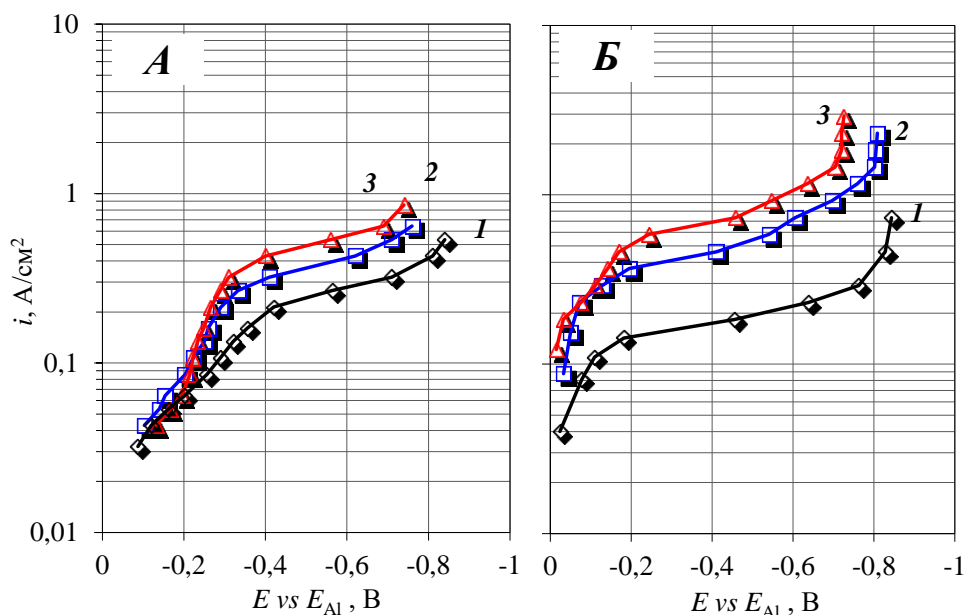


Рисунок 1.8 – Стационарные поляризационные кривые на стеклоуглероде (*A*) и вольфраме (*B*) в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,5$ моль/моль):
1 – температура 715°C , 5,7 мас.% Al_2O_3 ; *2* – температура 750°C , 6,9 мас.% Al_2O_3 ; *3* – температура 800°C , 8,4 мас.% Al_2O_3

Значительное влияние температуры электролита и мольного отношения $[KF]/[AlF_3]$ на предельные токи электровыделения алюминия хорошо согласуется с предположением о частичной солевой пассивации электрода твердожидким слоем проводящей соли.

Поскольку одной из основных примесей в промышленном глиноземе является оксид натрия, который накапливается в электролите в виде NaF интересно изучить его влияние на кинетику катодного процесса.

1.2.4 Влияние добавки NaF

На Рисунке 1.9 показано влияние добавки NaF на кинетику катодного электровыделения алюминия из расплавов $KF-AlF_3-Al_2O_3$ в стационарном режиме. Можно отметить, что добавка 10 мас.% NaF приводит к уменьшению поляризации катода и увеличению предельной плотности тока электровыделения алюминия с 0,6 до 0,7 A/cm^2 .

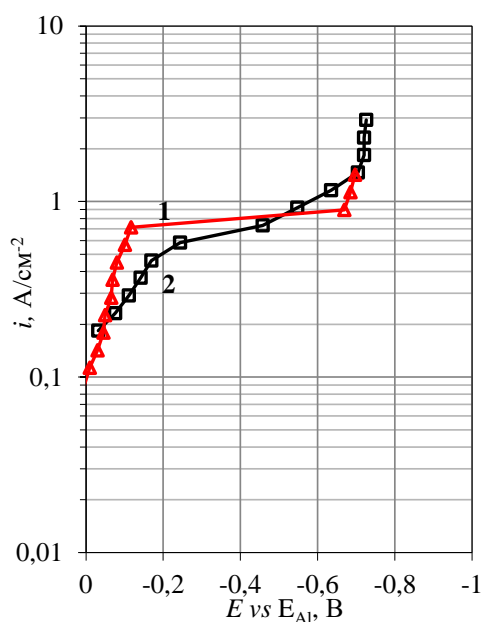


Рисунок 1.9 – Стационарные поляризационные кривые на вольфраме в расплавах с $([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1,5$ моль/моль при $800^\circ C$:

1 – $KF-10 \text{ мас.}\% NaF-AlF_3-Al_2O_3$ нас.; **2** – $KF-AlF_3-Al_2O_3$ нас.

На основании стационарных электрохимических измерений далее были проведены электролизные испытания.

1.3 Электролиз расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Из проведенных стационарных поляризационных измерений следует, что наиболее существенное влияние на процесс электролитического восстановления алюминия в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ оказывает мольное отношение $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ и температура, а точнее перегрев расплава над его температурой ликвидуса. На основании измерений показано, что электролиз исследованных расплавов следует вести при катодной плотности тока не выше $0,35\text{--}0,60 \text{ А/см}^2$ и температуре не ниже $725\text{--}750^\circ\text{C}$ в зависимости от состава расплава (соотношения $([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3]$).

Для электролиза были выбраны расплавы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-(10 мас.%)NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с мольным отношением $([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1,3$ и $1,5$ моль/моль соответственно. Выбранные расплавы обладают высокой растворимостью оксида алюминия $5,5 \text{ мас.}\%$ при 750°C в расплаве $1,3\text{KF-AlF}_3$ и $6,75 \text{ мас.}\%$ при 800°C в расплаве $1,5[\text{KF-(10 мас.%)NaF-AlF}_3]$. Предельная плотность тока электровыделения алюминия в этих расплавах максимальна среди исследованных составов и равна $0,7 \text{ А/см}^2$ при выбранных температурах. Расплавы готовили по методике описанной в разделе 1.1.1.

Эксперименты проводили в лабораторных электролизерах из корунда вместимостью до $0,6 \text{ кг}$ расплава при силе тока $6\text{--}26 \text{ А}$ и (Рисунок 1.10, 1.11).



Рисунок 1.10 – Фотография электролизера для электролизных испытаний легкоплавких электролитов



Рисунок 1.11 – Фотографии слева направо: W катод до алитирования, W катод после алитирования; W катод после электролиза расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $750\text{ }^\circ\text{C}$ и $i_k=0,45\text{ A/cm}^2$; графитовый анод (марка МПГ-8)

Катодом была вольфрамовая пластина с молибденовым токоподводом толщиной 0,02 см, высотой 8 см и шириной 4 см. Анод – графит марки МПГ-8, имел форму параллелепипеда толщиной 1 см, высотой 8 см, шириной 4–5 см с токоподводом из нержавеющей стали. Площадь катода составляла 32 cm^2 , учитывали только площадь той стороны пластины, которая обращена к аноду. Межполюсное расстояние поддерживали в пределах 4–4,5 см. Температуру электролита контролировали с помощью платина-платинородиевой термопары в корундовом чехле, которую погружали в электролит и термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, USA).

Вольфрамовый электрод предварительно алитировали (Рисунок 1.11) для улучшения смачиваемости алюминием в процессе электролиза. Алитирование проводили погружением вольфрамового катода в расплавленный алюминий марки АВЧ под слоем солевого флюса – $1,3\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Катод взвешивали до и после электролиза. После погружения анода в расплав и достижения рабочей температуры погружали катод под током и вели гальваностатический электролиз исследуемого расплава. В качестве источника постоянного тока использовали блок питания Gw instek psw 30–72. Рабочее напряжение (U , В) фиксировали мультиметром APPA 109N, который подключали к компьютеру. В ходе электролиза осуществляли периодическую загрузку Al_2O_3 в расплав. По окончании электролиза полученный алюминий отделяли от электролита и определяли выход по току (η_t). 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, USA) и рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Japan), соответственно. В Таблице 1.2 приведены параметры и результаты электролизных испытаний.

Таблица 1.2 – Параметры и результаты электролизных испытаний.

i_k , А/см ²	U , В	τ , мин	η_t , %	Примечания
$\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$ моль/моль при 750 °С				
0,2	3,2–3,5	240	55,2	Катод хорошо смочен алюминием. На дне электролизера капли алюминия (Рисунок 1.13)
0,4	3,4–3,7	240	80,2	
0,6	4,9–6,1	120	50,1	Толстая серая корка (Al , K_3AlF_6 , KAlF_4 , Al_2O_3) с включениями капель алюминия на катоде. (Рисунок 1.12)
0,8	5,2–8,3	90	<20	
$\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1,5$ моль/моль при 800 °С				
0,2	2,9–3,5	240	61,2	Катод хорошо смочен алюминием. На дне электролизера капли алюминия (Рисунок 1.11, 1.13)
0,4	3,3–3,6	240	80,9	
0,6	4,8–5,9	240	82,2	
0,8	5,1–8,2	90	<20	Толстая серая корка (Al , K_3AlF_6 , KAlF_4 , Al_2O_3) с включениями капель алюминия на катоде.

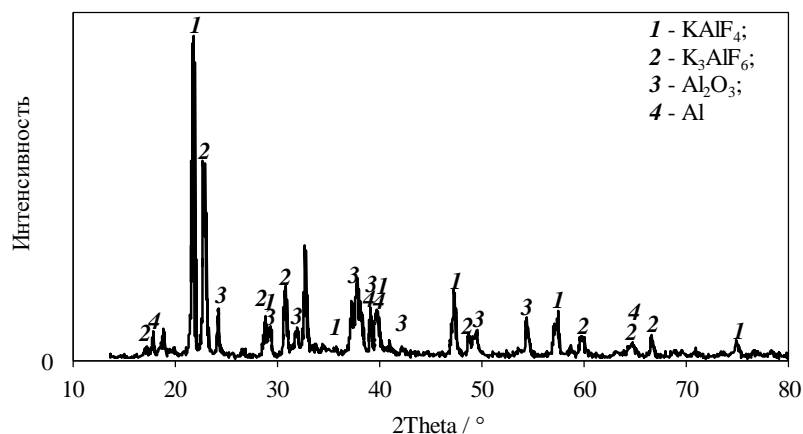


Рисунок 1.12 – Дифрактограмма твердого солевого осадка, полученного на вольфрамовом катоде при электролизе расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{нас})$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ моль/моль) при 750°C и катодной плотности тока $0.75 \text{ A}/\text{cm}^2$



Рисунок 1.13 – Фотографии катодного алюминия после электролиза легкоплавких оксидно-фторидных расплавов

Данные Таблицы 1.2 показывают, что в ходе электролизных испытаний при катодных плотностях тока (i_k) до $0,40\text{--}0,6 \text{ A}/\text{cm}^2$ напряжение было стабильным. При увеличении катодных плотностей тока выше этого значения наблюдали рост напряжения, при этом электролиз продолжался.

В ходе электролизных испытаний максимальная величина катодного выхода алюминия по току ($\eta_t=80\text{--}82 \%$) была достигнута при катодной плотности тока $0,4\text{--}0,6 \text{ A}/\text{cm}^2$. При этом катоды из вольфрама хорошо смачивались алюминием. При уменьшении катодной плотности тока до $0,2 \text{ A}/\text{cm}^2$ наблюдается уменьшение выхода по току, что вызвано увеличением доли побочного процесса растворения металлического алюминия в расплаве с последующим окислением его анодными газами и уменьшением доли основного процесса – электролиза алюминия.

При увеличении катодной плотности тока выше $0,4\text{--}0,6\text{ А/см}^2$ на катодах образуется толстая (до 1 см) серая корка. Несмотря на это, электролиз продолжает протекать при постепенном нарастании напряжения на электролизере. На Рисунке 1.12 приведена рентгенограмма корки, полученной на катоде, видно, что корка состоит из тугоплавких соединений Al_2O_3 , K_3AlF_6 , пропитанных легкоплавкой фазой электролита KAlF_4 и восстановленным алюминием [14, 19, 50], благодаря которым сохраняется возможность проводить электролиз даже после формирования корки. В результате образования солевой корки на катоде увеличивается напряжение на ячейке и возрастает расход электроэнергии. Фактическая рабочая поверхность электрода уменьшается, что приводит к значительной поляризации катода и выделению щелочных металлов. Алюминий выделяется в виде мелких капель, которые плохо коагулируют между собой. Все это приводит к снижению выхода алюминия по току.

Результаты электролиза подтверждают полученные при стационарных поляризационных измерениях значения предельных плотностей тока электровыделения алюминия, превышение которых приводит к снижению выхода алюминия по току и образованию на катоде твердой, пористой солевой корки. Наблюдаемые на стационарных поляризационных кривых предельные токи обусловлены диффузионными затруднениями, связанными с замедленным отводом продуктов реакции от поверхности катода, его частичной солевой пассивацией и изменением его электрохимически активной поверхности. Это подтверждается тем, что наибольшее влияние на предельные плотности тока электровыделения алюминия оказывают состав электролита и его температура (перегрев над температурой ликвидуса расплава). Наблюдаемое явление образования твердой солевой корки на поверхности катода нельзя называть солевой пассивацией в ее классическом понимании, так как не происходит полной пассивации электрода, солевая корка остается проницаемой для электролита и процесс электролиза продолжается даже после ее образования.

Кроме того, на основании электролизных испытаний видно, что электролит, содержащий NaF показал себя лучше при плотности тока $0,6\text{ А/см}^2$. В расплаве, содержащем NaF выход по току больше, а напряжение на электролизере меньше (Таблица 1.2). Из стационарных поляризационных измерений видно, что добавка NaF приводит к уменьшению поляризации электрода и повышению предельной плотности тока электровыделения алюминия (Рисунок 1.9). Подобное влияние добавки NaF можно

объяснить наличием легкоплавкой эвтектики в системе KF-NaF-AlF₃ следующего состава: 51,9 мол.% NaF, 27,4 мол.% KF, 20,7 мол.%, AlF₃; T_{ликв}=734,5°C [51]. Таким образом снижается вероятность пассивации электрода и процесс электролиза можно вести при больших плотностях тока (подробнее см. раздел 1.5).

Данные, полученные стационарными методами, не дают однозначного ответа о механизме катодного процесса. С целью уточнения представлений о механизме были проведены исследования методом циклической хроновольтамперометрии.

1.4 Циклическая хроновольтамперометрия в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃, KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃

Исследование кинетики электровыделения алюминия и определения потенциалов выделения алюминия проводили методом циклической хроновольтамперометрии.

1.4.1 Влияние содержания Al₂O₃ в расплаве

На Рисунке 1.14 приведены хроновольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплавах KF-AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1,3 моль/моль) с 0,1 и 4,9 мас.% Al₂O₃ при температуре 715°C. Электровыделение алюминия на стеклоуглероде начинается при потенциале отрицательнее потенциала алюминиевого электрода сравнения [48] с видимым ростом тока при потенциалах отрицательнее -0,1 В. В катодной области в интервале потенциалов от -0,3 до -0,45 В формируется пик электровыделения алюминия, а в анодной – соответствующий пик окисления катодных продуктов.

Увеличение содержания Al₂O₃ в расплавах с 0,1 до 4,9 мас.% приводит к увеличению плотности тока пика электровыделения алюминия при скорости развертки потенциала 0,1 В/с с -0,861 А/см² до -0,96 А/см². Более детально это видно на Рисунке 1.15. Возрастание плотности тока пика происходит непропорционально увеличению концентрации Al₂O₃ в расплаве, как и в случае стационарных поляризационных измерений.

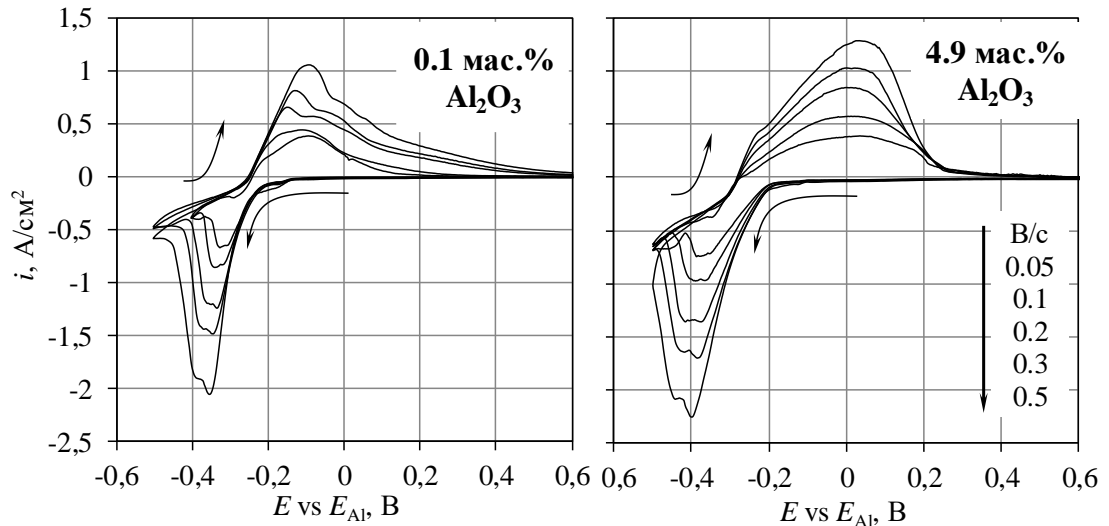


Рисунок 1.14 – Хроновольтамперограммы на стеклоуглероде в расплавах KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$ моль/моль) с 0,1 и 4,9 мас.% Al_2O_3 при 715 °С и скоростях развертки потенциала 0,05–0,5 В/с

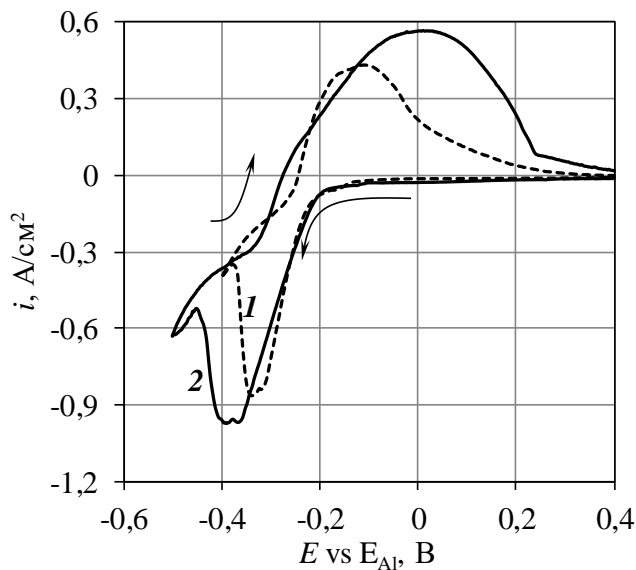


Рисунок 1.15 – Хроновольтамперограммы на стеклоуглероде в расплавах KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$ моль/моль) с 0,1 (1) и 4,9 (2) мас.% Al_2O_3 при 715 °С и скорости развертки потенциала 0,1 В/с

Вольтамперные зависимости были также получены на вольфраме (Рисунок 1.16) в расплавах KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$ моль/моль) с 0,1 и 4,9 мас.% Al_2O_3 при температуре 715°С. Электровыделение алюминия на вольфраме начинается при потенциале на -0,1 В относительно потенциала алюминиевого электрода сравнения [48]. В области

потенциалов от $-0,3$ до $-0,39$ В формируется пик электровыделения алюминия, плотности тока которого сопоставимы с плотностями тока пика электровыделения алюминия на стеклоуглероде. При потенциале $0,1$ В наблюдается пик, связанный вероятно с образованием интерметаллидного соединения Al_xW [37], плотность тока пика – $0,05$ А/см².

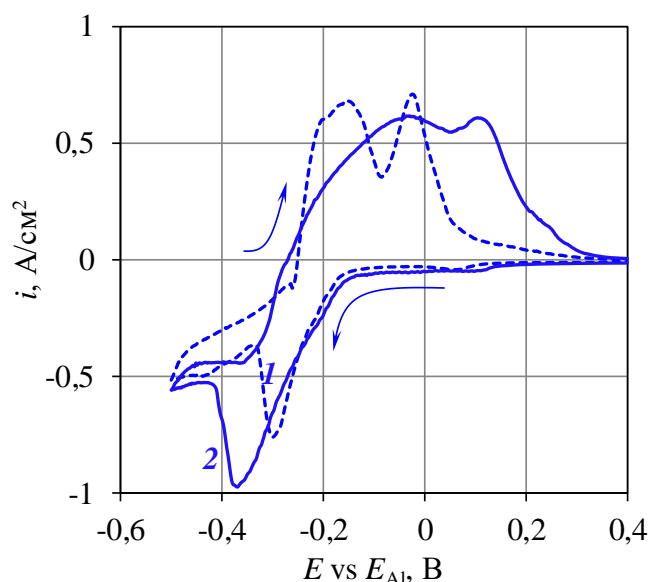


Рисунок 1.16 – Хроновольтамперограммы на вольфраме в расплавах $KF-AlF_3$ ($[KF]/[AlF_3] = 1,3$ моль/моль) с $0,1$ (1) и $4,9$ (2) мас.% Al_2O_3 при 715 °С и скорости развертки потенциала $0,1$ В/с

В анодной области хроновольтамперограмм при потенциалах от $-0,3$ до $0,3$ В наблюдается несколько волн и пиков растворения алюминия из разных восстановленных форм алюминия (например, Al , Al^+ , Al_xW).

Как и на стеклоуглероде, при увеличении содержания Al_2O_3 в расплаве с $0,1$ до $4,9$ мас.% плотность тока пика электровыделения алюминия растет не пропорционально увеличению концентрации Al_2O_3 : с $-0,795$ А/см² до $-0,974$ А/см² (Рисунок 1.16).

Из представленных выше Рисунков 1.15 и 1.16 можно отметить, что процесс электровыделения алюминия на вольфраме и стеклоуглероде обладает некоторыми особенностями ввиду различия этих материалов. Необходимо подробнее остановиться на этом. Результаты исследования влияния материала катода на кинетику электродного процесса представлены в следующем разделе.

1.4.2 Влияние материала подложки

На Рисунках 1.17 и 1.18 представлены хроновольтамперограммы полученные в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$ моль/моль) при 715°C на вольфраме и стеклоуглероде.

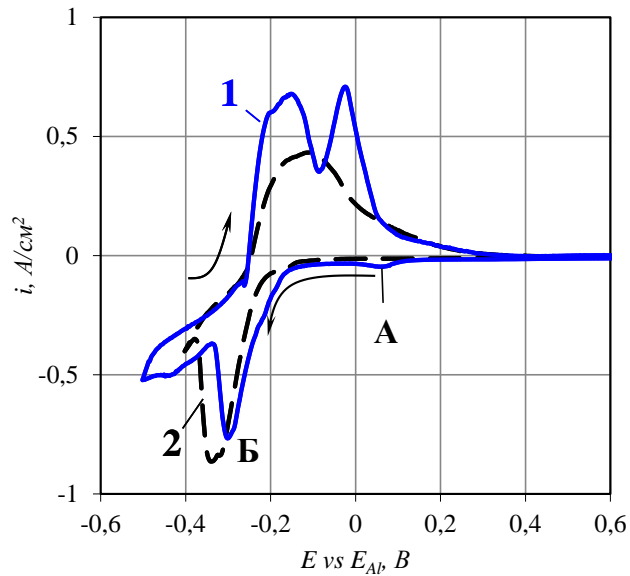


Рисунок 1.17 – Хроновольтамперограммы, полученные на вольфраме (1) и стеклоуглероде (2) в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$ моль/моль) с 0,1 мас.% Al_2O_3 при 715°C и скорости развертки потенциала 0,1 В/с

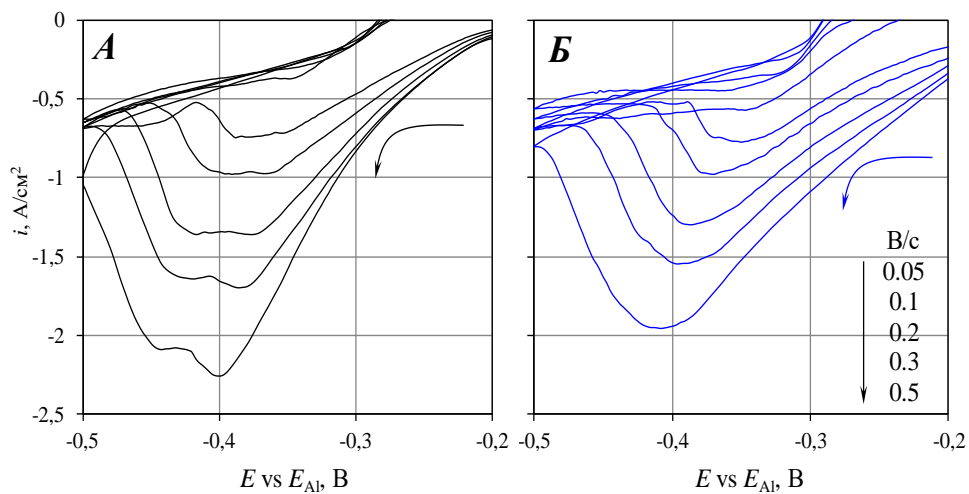


Рисунок 1.18 – Катодные области хроновольтамперограмм на стеклоуглероде (А) и вольфраме (Б) в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$ моль/моль) с 4,9 мас.% Al_2O_3 при 715°C и скоростях развертки потенциала 0,05–0,5 В/с

Как было отмечено выше, катодные токи и потенциалы пика электровыделения алюминия на вольфраме и стеклоуглероде сопоставимы, при этом на вольфраме в катодной области имеется пик А (Рисунок 1.17) образования интерметаллидного соединения при потенциале около 0,1 В [37]. Его плотность тока на 1,5-2 порядка меньше плотности тока электровыделения алюминия.

Анодные токи окисления восстановленных форм алюминия на стеклоуглероде меньше, чем на вольфраме. Это можно объяснить плохой адгезией алюминия к стеклоуглероду и его частичным отводом в расплав в виде капель.

Стоит отметить, что хроновольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде, характеризуются сдвоенным катодным пиком (Рисунок 1.18). Первый пик можно объяснить разрядом алюминия с образованием тонкой пленки карбида алюминия на поверхности электрода, а второй – разрядом алюминия на поверхности этой пленки с образованием металлической фазы. Термодинамически образование карбида алюминия по прямой реакции алюминия с углеродом возможно, при 700 °С энергия Гиббса этой реакции равна -163 кДж [52].

Далее следует рассмотреть влияние мольного отношения $[KF]/[AlF_3]$ и температуры электролита на катодный процесс.

1.4.3 Влияние мольного отношения $[KF]/[AlF_3]$

Влияние состава расплава на кинетику электровыделения алюминия при электролизе исследуемых расплавов можно оценить из вольтамперных зависимостей на Рисунке 1.19. Как видно, значительное влияние на токи электровыделения исследуемого процесса оказывает соотношение $[KF]/[AlF_3]$ расплава. Как и в случае стационарных измерений, его увеличение с 1,3 до 1,5 моль/моль даже при увеличении содержания Al_2O_3 с 4,9 до 5,7 мас.% в расплаве приводит к уменьшению плотностей токов пиков электровыделения алюминия на вольфраме в 1,5-2,0 раза при прочих равных условиях.

Подобный эффект можно объяснить частичной блокировкой поверхности катода твердожидкой солью и, как следствие, уменьшением площади электроактивной поверхности [14, 25].

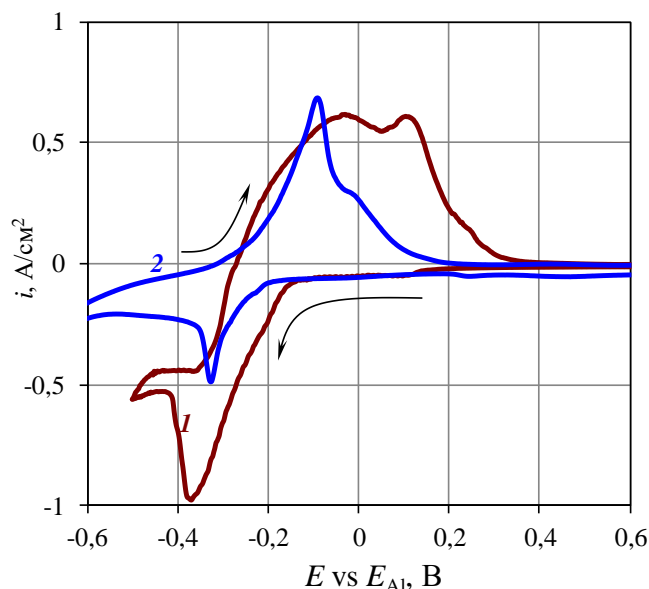


Рисунок 1.19 – Хроновольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ при 715 °С и скорости развертки потенциала 0,1 В/с

1 - [KF]/[AlF₃] = 1,3 моль/моль, 4,9 мас.% Al₂O₃;

2 - [KF]/[AlF₃] = 1,5 моль/моль, 5,7 мас.% Al₂O₃

1.4.4 Влияние температуры

Влияние температуры электролита на кинетику электровыделения алюминия при электролизе исследуемых расплавов можно оценить из вольтамперных зависимостей, представленных на Рисунке 1.20. Как и в случае стационарных измерений, температура электролита оказывает значительное влияние на токи электровыделения алюминия. Увеличение температуры на 80–85 °С приводит к увеличению токов пиков в 2–3 раза.

Для оценки природы катодного пика, формирующегося на вольтамперных зависимостях, в Таблице 1.3 сведены его кинетические параметры в зависимости от скорости развертки потенциала (v). Потенциалы катодных пиков (E_{pc}) смещаются в отрицательную сторону при повышении величины $\ln(v)$, а зависимости плотностей токов пиков (i_{pc}) этих процессов от $v^{1/2}$ при малых скоростях развертки потенциала отклоняются от линейности (Рисунок 1.21, 1.22). Такая ситуация характерна для квазиобратимого процесса [53, 54], осложненного последующими физико-химическими процессами, связанными с восстановлением состава прикатодного слоя после

кратковременной поляризации. При высоких скоростях развертки упомянутые зависимости формально удовлетворяют критериям необратимого процесса.

При малых скоростях развертки потенциала отклонение от линейности (Рисунок 1.21), возможно, связано с изменением площади поверхности электрода. Изменение наклона зависимости с ростом температуры, объясняется уменьшением вероятности частичной солевой пассивации электрода.

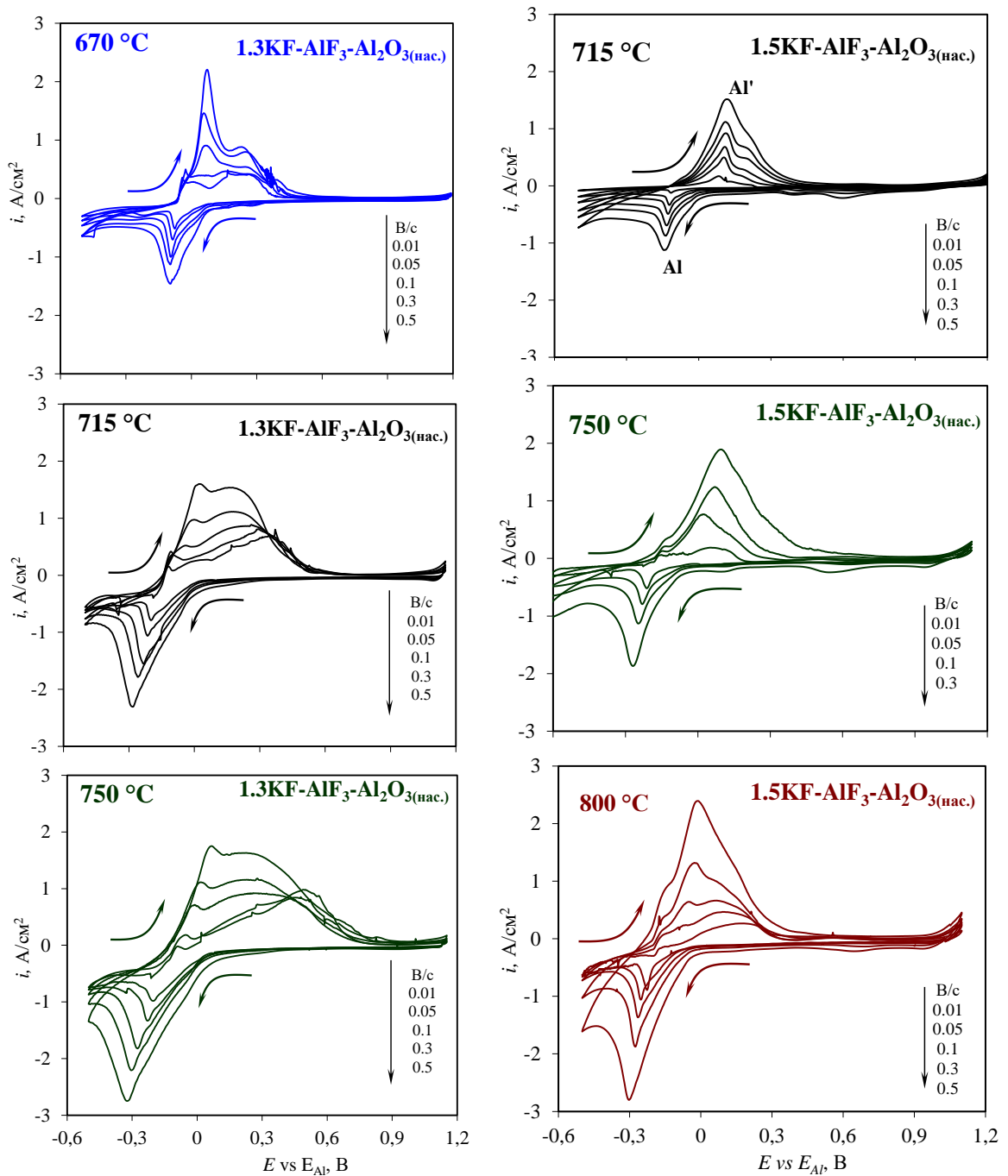


Рисунок 1.20 – Хроновольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ нас. при разной температуре и скоростях развертки потенциала 0,01–0,5 В/с

Таблица 1.3 – Кинетические параметры электровыделения алюминия на **W** из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры и соотношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$.

v , В с^{-1}	$v^{1/2}$, $\text{В}^{1/2} \text{ с}^{-1/2}$	715 °С		750 °С		800 °С	
		E_{pc} , В	i_{pc} , А/см ²	E_{pc} , В	i_{pc} , А/см ²	E_{pc} , В	i_{pc} , А/см ²
<u>1,5KF-AlF₃-Al₂O₃(нас.)</u>							
0,01	0,1	-0,116	-0,12	-0,211	-0,52	-0,227	-0,89
0,05	0,224	-0,123	-0,33	-0,229	-0,79	-0,255	-1,06
0,1	0,316	-0,128	-0,49	-0,245	-1,13	-0,264	-1,36
0,3	0,548	-0,138	-0,87	-0,268	-1,87	-0,290	-2,27
0,5	0,707	-0,145	-1,12	–	–	-0,303	-2,80
<u>1,3KF-AlF₃-Al₂O₃(нас.)</u>							
		670 °С		715 °С		750 °С	
0,01	0,1	-0,073	-0,35	-0,176	-0,49	-0,176	-0,67
0,05	0,224	-0,075	-0,52	-0,198	-0,79	-0,203	-0,98
0,1	0,316	-0,085	-0,71	-0,215	-1,06	-0,227	-1,33
0,3	0,548	-0,097	-1,13	-0,259	-1,78	-0,303	-2,21
0,5	0,707	-0,095	-1,46	-0,281	-2,31	-0,322	-2,75

В случае необратимого процесса (замедленного разряда) для анализа процесса справедливы уравнения [53, 54]:

$$E_{\text{pc}} - E_{\text{pc}/2} = -1,857RT/anF \quad (1.9)$$

$$\Delta E_{\text{pc}}/\Delta \ln(v) = RT/2anF \quad (1.10)$$

$$i_{\text{pc}} = -0.496nFC(anFDv/RT)^{1/2} \quad (1.11)$$

где: E_{pc} и $E_{\text{pc}/2}$ – потенциалы пика и полупика, В; α – коэффициент переноса заряда; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, К; n – число электронов; F – число Фарадея, Кл/моль; D – коэффициент диффузии электроактивных частиц, см²/с; i_{pc} – плотность тока катодного пика, А/см²; v – скорость развертки потенциала, В/с; C – концентрация электроактивных частиц, моль/см³.

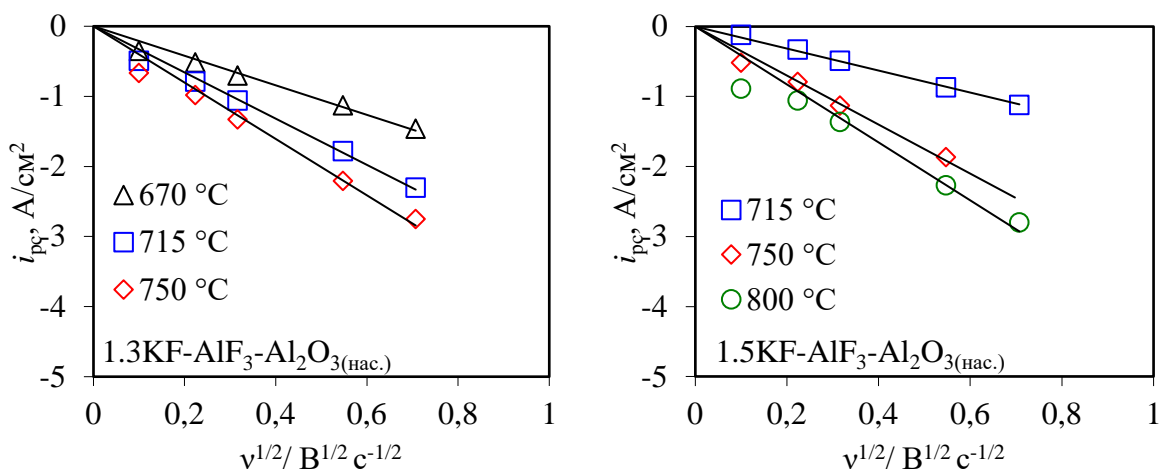


Рисунок 1.21 – Зависимости j_{pc} от $v^{1/2}$ катодного выделения алюминия на **W** из расплава $KF-AlF_3-Al_2O_3$ в зависимости от температуры и соотношения $[KF]/[AlF_3]$

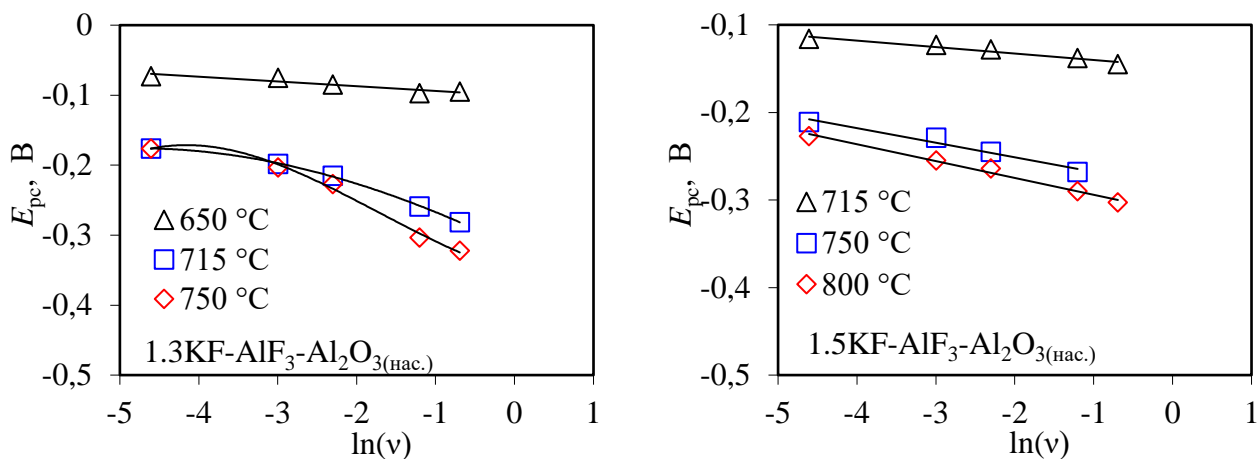


Рисунок 1.22 – Зависимости E_{pc} от $\ln(v)$ катодного выделения алюминия на **W** из расплава $KF-AlF_3-Al_2O_3$ в зависимости от температуры, соотношения $[KF]/[AlF_3]$

В Таблице 1.4 приведены значения D , рассчитанные по уравнению (1.11) для насыщенных по Al_2O_3 расплавов с разной температурой и соотношением $[KF]/[AlF_3]$. При оценке D концентрацию электроактивных частиц принимали равной концентрации Al_2O_3 , которую рассчитывали с использованием значений растворимости Al_2O_3 (Таблица 1.1) в исследуемых расплавах и значений их плотности (ρ , г/см³) [55; 56]. Величину αn рассчитывали по уравнению (1.9).

Таблица 1.4 – Коэффициенты диффузии электроактивных частиц расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ в зависимости от температуры, соотношения [KF]/[AlF₃]

Соотношение [KF]/[AlF ₃], мол/мол	T _{эксп} , °C	C, мас. %	C×10 ³ , моль/см ³		ρ, г/см ³	D×10 ⁵ см ² /с
			Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + AlF ₃		
1,3	670	4,2	0,807	11,78	1,96	1,2–1,6
	715	4,9	0,922	11,46	1,92	2,9–3,1
	750	5,5	1,186	11,21	1,89	6,3–6,6
1,5	715	5,7	1,072	10,97	1,92	0,3–0,4
	750	6,9	1,279	10,66	1,89	1,9–2,5
	800	8,4	1,515	10,21	1,84	2,1–2,6

1.4.5 Влияние добавки NaF

На Рисунке 1.23 представлены вольтамперные зависимости на вольфраме в расплаве KF-AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1,5 моль/моль) с 8,4 мас.% Al₂O₃ при температуре 800°C с разверткой потенциала до -1 В. Разряд ионов алюминия с образованием металлического алюминия начинается при потенциалах отрицательнее -0,1 В относительно алюминиевого электрода сравнения с формированием пика Al₁ при потенциалах от -0,37 до -0,42 В и скоростях развертки от 0,05 до 1 В/с соответственно. Ток пика восстановления алюминия Al₁ при 800°C и скорости развертки потенциала 0,1 В/с составляет -1,33 А/см².

При смещении потенциала рабочего электрода отрицательнее -0,55 В катодный ток вновь начинает увеличиваться и происходит формирование волны Al₂. Этот ток может быть связан с протеканием параллельных процессов совместного восстановления ионов алюминия и калия. По термодинамическим расчетам $\Delta E^{800^\circ\text{C}}_{\text{Al-K}}=0,51$ В [52]. Появившийся калий частично расходуется на восстановление фторида алюминия, а частично испаряется, температура кипения калия 773,85 °С. Энергия Гиббса реакции калийтермического восстановления фторида алюминия при 800 °С равна -147,65 кДж [52]. На обратном ходе кривой пик окисления калия на циклических хроновольтамперограммах отсутствует, что подтверждает его отсутствие на катоде.

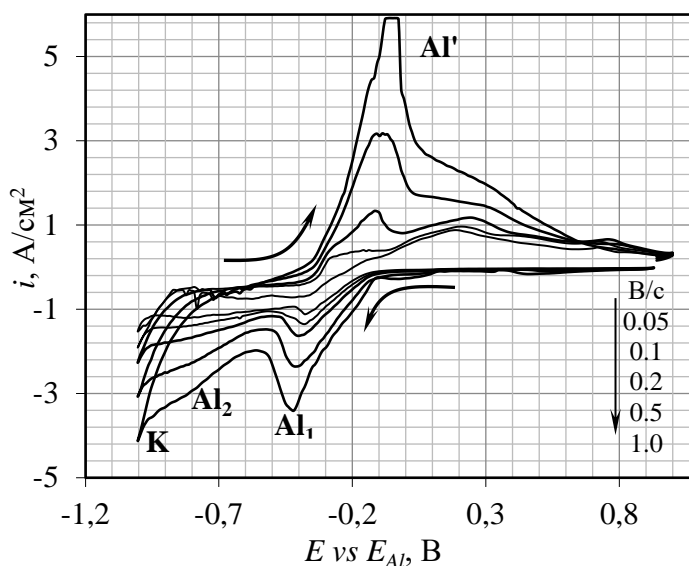


Рисунок 1.23 – Хроновольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,5$ моль/моль) с 8,4 мас.% Al_2O_3 при 800°C и скоростях развертки потенциала от 0,05 до 1,0 В/с

При потенциалах отрицательнее $-0,9$ В начинается преимущественное электровыделение калия совместно с алюминием и образование металлического калия на катоде в виде самостоятельной фазы – волна **К**. Пик анодного окисления калия отсутствует, что подтверждает его расход на последующие химические реакции.

На анодной ветви хроновольтамперограмм имеется пик окисления алюминия сложной формы – **Al'**, который связан с окислением как металлического алюминия, так и алюминия из сплавов с вольфрамом.

Влияние добавки NaF на катодный процесс показано на Рисунке 1.24. Добавка 10 мас.% NaF в расплав приводит к деполяризации выделения алюминия (см. пик **Al₁**) и уменьшению пиков **Al₁** и **Al₂**. Подробнее влияние NaF рассмотрено в следующем разделе.

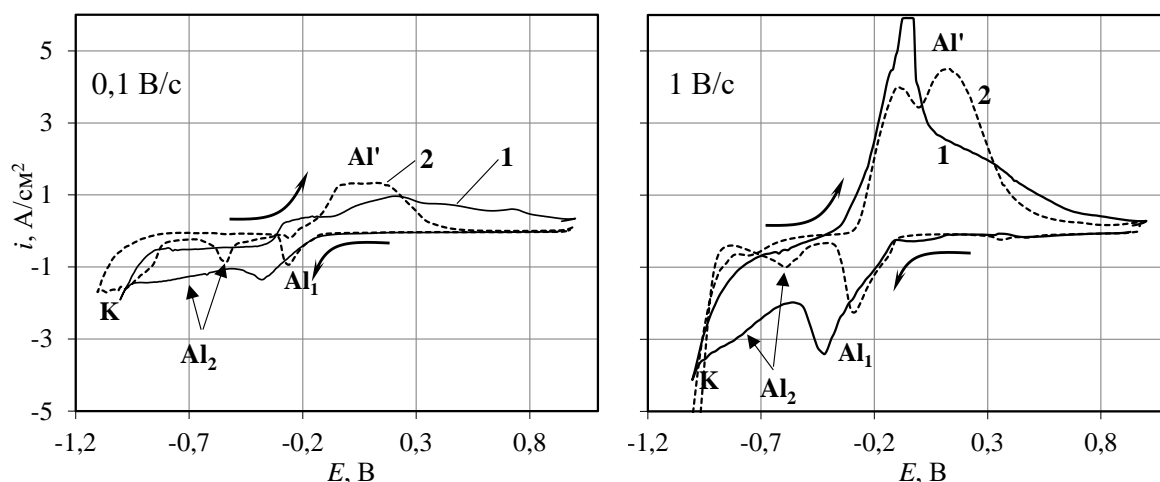


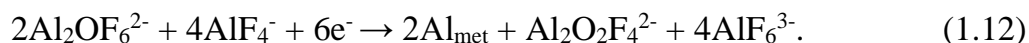
Рисунок 1.24 – Хроновольтамперограммы на вольфраме в расплавах с мольным отношением $([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.5$ моль/моль, насыщенных по Al_2O_3 при $800\text{ }^\circ\text{C}$ и скорости развертки потенциала 0,1 и 1 В/с:

1 – $KF-AlF_3-(8,4\text{ мас.}\%)Al_2O_3$; 2 – $KF-(10\text{ мас.}\%)NaF-AlF_3-(6,8\text{ мас.}\%)Al_2O_3$

1.5 Закономерности механизма катодного процесса электровыделения алюминия

Учитывая проведенные стационарные электрохимические исследования, электролизные испытания и циклическую хроновольтамперометрию можно представить закономерности механизма электровыделения алюминия в исследуемых расплавах.

При поляризации катода происходит смещение потенциала в область отрицательных значений, при потенциалах от 0 до $-(0,3-0,5)$ В относительно потенциала алюминиевого электрода сравнения на стационарных поляризационных кривых наблюдается сначала вертикальная, а затем горизонтальная площадка, соответствующая предельному току электровыделения алюминия (Рисунок 1.2). На хроновольтамперограммах в этом диапазоне потенциалов наблюдается пик электровыделения алюминия Al_1 (Рисунок 1.23). Учитывая, что энергия связи в оксифторидных ионах алюминия меньше, чем во фторидных [57] можно утверждать, что на данном участке идет разряд оксифторидных комплексов алюминия [46, 58, 59, 33]:



Первичный разряд оксифторидных комплексов алюминия подтверждается увеличением катодных токов и уменьшением перенапряжения электровыделения алюминия при увеличении концентрации Al_2O_3 (Рисунки 1.2, 1.3 и 1.16). Однако увеличение токов электровыделения алюминия на стационарных поляризационных кривых и хроновольтамперограммах непропорционально изменению концентрации Al_2O_3 , это указывает на то, что процесс не контролируется диффузией оксифторидных комплексов алюминия, на это же указывает наклон и форма стационарных поляризационных кривых. Результаты нестационарных измерений (Рисунки 1.21, 1.22) указывают на казиобратимый процесс при низких скоростях развертки.

В результате протекания реакции (1.12) и диффузионных затруднений по отводу продуктов реакции от поверхности электрода концентрация ионов AlF_6^{3-} в прикатодном слое увеличивается, а концентрация ионов AlF_4^- (молярная доля AlF_3) уменьшается. Поскольку в области исследуемых составов расплава и температур линии ликвидуса на фазовой диаграмме KF-AlF_3 (Рисунок 1.25, справа) имеют резко восходящий характер, то небольшое изменение состава расплава приводит к образованию на поверхности электрода тугоплавкого соединения K_3AlF_6 (Рисунок 1.12). Все эти процессы приводят к частичной солевой пассивации электрода. Данное предположение подтверждается сильным влиянием температуры и молярного отношения на токи электровыделения алюминия (Рисунки 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.20, 1.21).

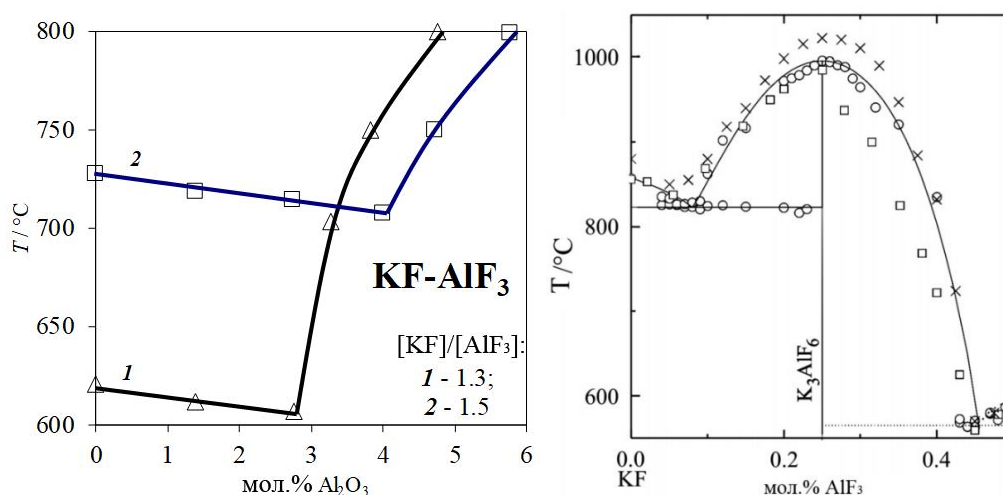
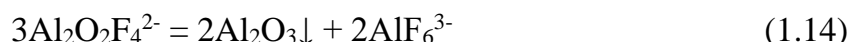
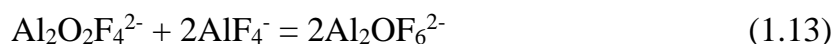


Рисунок 1.25 Температуры ликвидуса расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [42] (слева) и KF-AlF_3 (справа) [51]

Кроме того, в результате протекания электрохимической реакции (1.12) при больших плотностях тока равновесие между оксифторидными и фторидными ионами в прикатодном слое электролита не успевает восстановиться (реакция (1.13) [59]) ввиду диффузионных затруднений по отводу продуктов реакции от поверхности электрода. Это также приводит к росту содержания Al_2O_3 в прикатодном слое расплава, а при повышении концентрации выше 3-4 мол.% – к резкому повышению температуры ликвидуса (Рисунок 1.25, слева) и выпадению на поверхности электрода тугоплавкого Al_2O_3 (Рисунок 1.12) по реакции (1.14) [59].



Как было указано выше, в результате протекания электродной реакции (1.12) мольное отношение $[KF]/[AlF_3]$ в прикатодном слое расплава увеличивается. Условно это увеличение показано стрелками на Рисунке 1.26. Поскольку при одной и той же

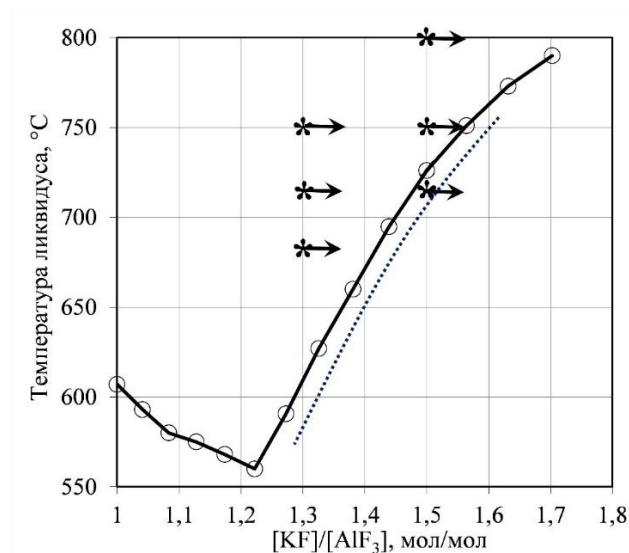


Рисунок 1.26 – Влияние мольного отношения на температуру ликвидуса системы $KF-AlF_3-Al_2O_3$ [40–42]

Сплошная линия – расплав, очищенный от кислородсодержащих примесей; пунктирная линия – расплав, насыщенный по глинозему;

* – температуры и составы электролита в экспериментах;

стрелки указывают условное изменение состава прикатодного слоя расплава при электролизе

температуре состав расплава с более высоким соотношением $[KF]/[AlF_3]$ ближе к линии ликвидуса [40–42], то увеличение $[KF]/[AlF_3]$ в прикатодном слое для данного расплава с большей вероятностью будет приводить к локальной кристаллизации твердой соли на катоде, частичной его блокировке, уменьшению рабочей поверхности электрода и затруднениям в электровыделении алюминия. Таким образом, можно объяснить зависимости, представленные на Рисунках 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.19, 1.20.

Тот факт, что увеличение мольного соотношения $[KF]/[AlF_3]$ и понижение температуры расплава больше сказывается на уменьшении плотности тока электровыделения алюминия на вольфраме (Рисунки 1.5–1.8, 1.19) объясняется тем, что у стеклоуглерода теплопроводность в 27 раз и удельная электропроводность в 119 раз меньше, чем у вольфрама [60, 61], что приводит к повышенному выделению джоулева тепла при слабом теплоотводе. В результате температура стеклоуглеродного электрода должна быть выше, чем у вольфрама при прочих равных условиях, что приведет к уменьшению эффекта блокировки электрода твердой солью на стеклоуглероде. Этот эффект становится заметен при температурах близких к температурам ликвидуса.

Чем больше перегрев электролита над температурой ликвидуса (Рисунок 1.26), тем меньше вероятность солевой пассивации катода и больше плотность тока электровыделения алюминия.

Добавка NaF в расплав $1,5KF-AlF_3$ приводит к увеличению температуры ликвидуса расплава с 727 °C до 794 °C (Рисунок 1.26, 1.27), что приводит к уменьшению токов пиков на хроновольтамперограммах (Рисунок 1.24), однако на стационарных поляризационных кривых предельный ток электровыделения алюминия увеличивается после добавки NaF (Рисунок 1.9). Такое воздействие добавки NaF объясняется влиянием миграции катионов на электродный процесс. Натрий не участвует в электрохимических стадиях, так как он отрицательнее калия, но ион натрия участвует в переносе заряда в объеме электролита. Диффузия и миграция являются достаточно медленными процессами (порядок 10^{-5} см²/с). В стационарных условиях доставка вещества к поверхности электрода осуществляется за счет диффузии, миграции и конвекции, а в нестационарных условиях хроновольтамперометрии при высоких скоростях развертки более 0,05 В/с диффузия, а значит и миграция не успевают за катодным процессом. Поскольку числа переноса ионов Na^+ больше, чем у K^+ , то концентрация натрия у поверхности электрода в стационарных условиях за счет миграции будет выше, чем в

нестационарных условиях, кроме того, в результате протекания реакции (1.12) концентрация AlF_3 уменьшается. Таким образом, в стационарных условиях возле электрода, вероятно, образуются легкоплавкие соединения богатые по NaF (51,9 мол.% NaF , 27,4 мол.% KF , 20,7 мол.% AlF_3 ; $T_{\text{ликв}}=734,5^\circ\text{C}$ [51]), что приводит к уменьшению пассивационных процессов и увеличению предельных токов электровыделения алюминия на стационарных поляризационных кривых (Рисунок 1.9) несмотря на более высокую температуру ликвидуса расплава с добавкой NaF .

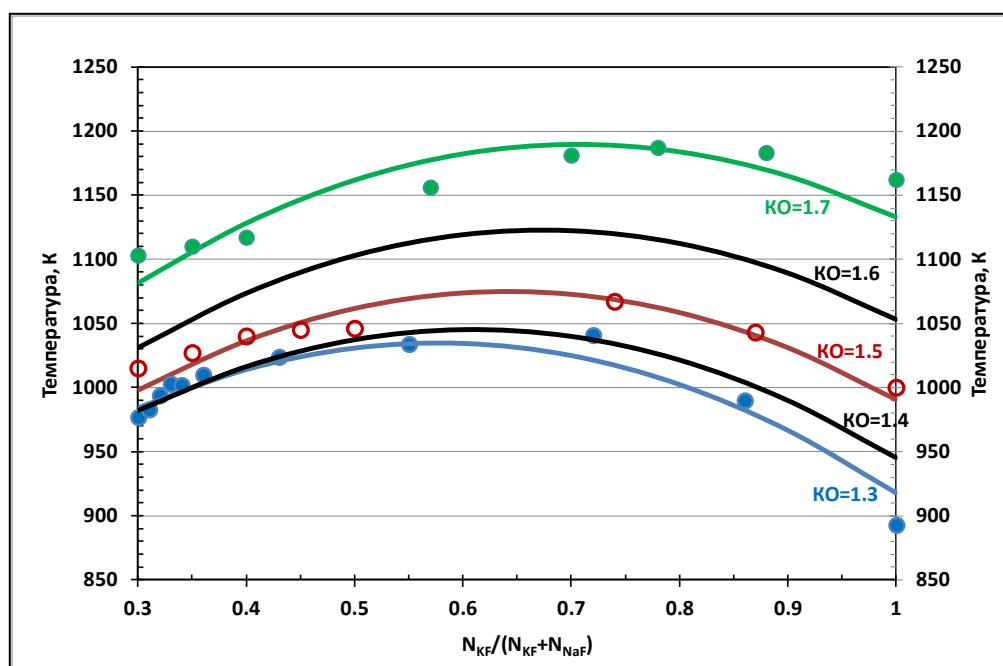


Рисунок 1.27 – Линии ликвидуса системы NaF-KF-AlF_3 с различным $\text{KO} = ([\text{KF}] + [\text{NaF}]) / [\text{AlF}_3]$ [62]

Для подтверждения механизма частичной солевой пассивации электрода была произведена линейная развертка потенциала на вольфраме в расплаве $1,5[\text{KF}-(10 \text{ мас. \%})\text{NaF}]-\text{AlF}_3-(6,75 \text{ мас. \%})\text{Al}_2\text{O}_3$ при 1010°C и $0,01 \text{ В/с}$ (Рисунок 1.28). Температура 1010°C выше температуры ликвидуса самых тугоплавких компонентов расплава в системе KF-NaF-AlF_3 [51], следовательно при такой температуре солевая пассивация электрода невозможна, что подтверждается отсутствием пиков на волне электровыделения алюминия. Видимо при данной температуре процесс контролируется замедленным разрядом комплексных ионов алюминия.

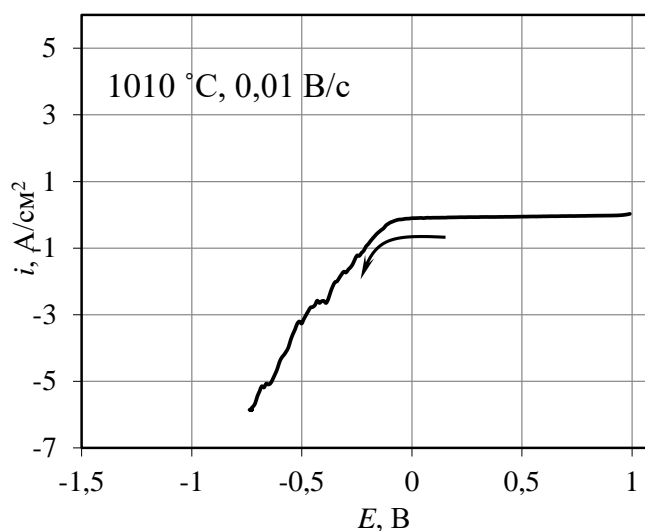
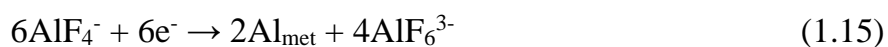


Рисунок 1.28 – Линейная развертка потенциала на вольфраме в расплаве 1,5[KF-(10 мас. %)NaF]-AlF₃- (6,75 мас.%)Al₂O₃ при 1010 °C и 0,01 В/с

При смещении потенциала катода отрицательнее -0,5 – -0,6 В на стационарных поляризационных кривых ток вновь начинает увеличиваться и формируется вертикальный участок электровыделения калия совместно с алюминием. На хроновольтамперограммах при этих потенциалах сначала образуется пик или волна **Al**, а затем волна **K** (Рисунок 1.24). Калий в свою очередь потребляется на восстановление алюминия или испаряется с поверхности электрода. В этой области потенциалов, вероятно, начинается разряд фторидных комплексов алюминия по реакции (1.15), что приводит к повышению мольного отношения [KF]/[AlF₃] в прикатодном слое. Точно определить при каких потенциалах разряжаются оксифторидные комплексы алюминия, а при каких фторидные в рамках данной работы не возможно.



Из проведенных электролизных испытаний следует, что для обеспечения стабильности электролиза и высокого выхода по току необходим правильный выбор катодной плотности тока. Как было отмечено выше, осуществление катодного процесса при повышенных плотностях тока будет приводить к изменению состава расплава в приэлектродном слое, кристаллизации твердой соли на катоде, повышению вероятности побочной реакции прямого электровыделения натрия и калия на катоде и уменьшению катодного выхода по току для алюминия. На это указывают результаты ряда электролизных испытаний в исследуемых расплавах при плотностях тока выше 0,4–0,6 А/см² в зависимости от температуры и состава расплава [23, 63]. Полученные

результаты согласуются с предыдущими работами [14-16, 25, 50] и указывают на перспективность низкотемпературного метода производства алюминия.

1.6 Выводы к главе 1

Методами стационарной поляризации и циклической хроновольтамперометрии исследована кинетика и закономерности механизма катодного процесса при электровыделении алюминия на стеклоуглероде и вольфраме из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Определено влияние состава расплава и условий эксперимента на кинетические параметры исследуемого процесса в стационарных и нестационарных условиях.

Показано, что наибольшее влияние на кинетику электровыделения алюминия из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ оказывают мольное соотношение $([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3]$ и температура, которое проявляется в увеличении предельных токов электровыделения алюминия.

Исходя из стационарных измерений показано, что стабильный процесс электролитического получения алюминия из исследуемых расплавов необходимо вести при плотности тока не выше $0,4\text{--}0,6 \text{ А/см}^2$ и температуре не ниже $725\text{--}750^\circ\text{C}$. Показано, что при электролизе исследуемых расплавов при катодной плотности тока выше $0,4\text{--}0,6 \text{ А/см}^2$ в зависимости от температуры процесса происходит образование на катоде твердой оксидно-солевой смеси с включениями восстановленного алюминия. Сделан вывод о том, что причиной нарушения стабильного электролиза со стороны катодного процесса является изменение состава прикатодного слоя, приводящее к частичной блокировке поверхности катода.

На основании электрохимических измерений и электролизных испытаний представлены закономерности механизма катодного процесса при электровыделении алюминия из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ включающие разряд оксифторидных ионов с образованием восстановленного алюминия. Рассмотрены процессы, протекающие в прикатодном пространстве при электролитическом получении алюминия в легкоплавких оксидно-фторидных расплавах. Показано, что процесс электровыделения алюминия протекает в квазиобратимом или необратимом режиме.

Лимитирующей стадией является отвод продуктов реакции от поверхности электрода, а также последующие химические реакции установления равновесия между различными комплексными ионами алюминия.

ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И СКАНДИЯ ИЗ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ И ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Попытки изучения электролитического получения лигатур алюминия со скандием осуществлялись ранее преимущественно на базе единичных лабораторных исследований. Так, известны работы по исследованию кинетики и механизма индивидуального и совместного электровыделения алюминия и скандия из галогенидных расплавов [8, 12, 62–71]. Однако использование в качестве источника скандия таких солей как ScF_3 , ScCl_3 и AlCl_3 усложняет технологию производства лигатур Al-Sc и не представляется перспективным с экономической точки зрения.

Получение лигатур Al-Sc с использованием более дешевого Sc_2O_3 позволяет решить сразу несколько актуальных задач:

- в 2–2,5 раза снизить расходы на исходное сырье;
- содействовать развитию технологий переработки скандийсодержащих техногенных отходов и сбережению природных ресурсов [72–74];
- создать непрерывный технологический процесс получения скандийсодержащих лигатур.

Несмотря на перечисленные преимущества, получить богатую по скандию лигатуру Al-Sc с высоким извлечением скандия простым алюминотермическим восстановлением Sc_2O_3 не представляется возможным. Согласно нашим работам и работам других авторов максимальное содержание скандия в полученной таким способом лигатуре не превышает 1,0–1,2 мас.%, а извлечение скандия из оксида – в среднем не выше 75–80 % [7, 75–79]. Как и в случае с алюминотермическим восстановлением солей скандия, ограничение возникает по причине накопления продуктов реакции в реакционной смеси [3, 4, 75–79].

Проблема накопления Al_2O_3 и Sc_2O_3 может быть решена за счет их электролитического разложения. Благодаря хорошей растворимости Al_2O_3 и Sc_2O_3 во фторидных расплавах [6, 16, 80–86] были сделаны неоднократные попытки организовать в лабораторном и опытно-промышленном масштабе электролитическое получение богатых по скандию лигатур Al-Sc в расплавах на основе систем NaF-AlF_3 и KF-AlF_3 [4–6, 9, 10, 72]. Однако эти работы какого-либо развития не получили ввиду недостаточности или отсутствия ряда технологических параметров.

Как и при любом электролитическом производстве для разработки технологии получения лигатур Al-Sc в условиях электролиза важны данные относительно физико-химических свойств исследуемых металлов и расплавов, а также закономерностей протекания химических и электрохимических процессов в них. К настоящему времени хорошо изучена фазовая диаграмма Al-Sc (Рисунок 2.1) и физико-химические свойства расплавов на основе систем NaF-AlF₃ и KF-AlF₃ с добавками Al₂O₃ и Sc₂O₃ [7, 16, 86, 80–86] и закономерности анодного процесса на углеродных и малорасходуемых анодах [21, 24, 25, 27–33]. Присутствие Sc₂O₃ в расплаве не должно оказывать влияния на механизм и кинетику анодного процесса, поэтому более важно в рамках настоящей работы получить данные о закономерностях катодного процесса.

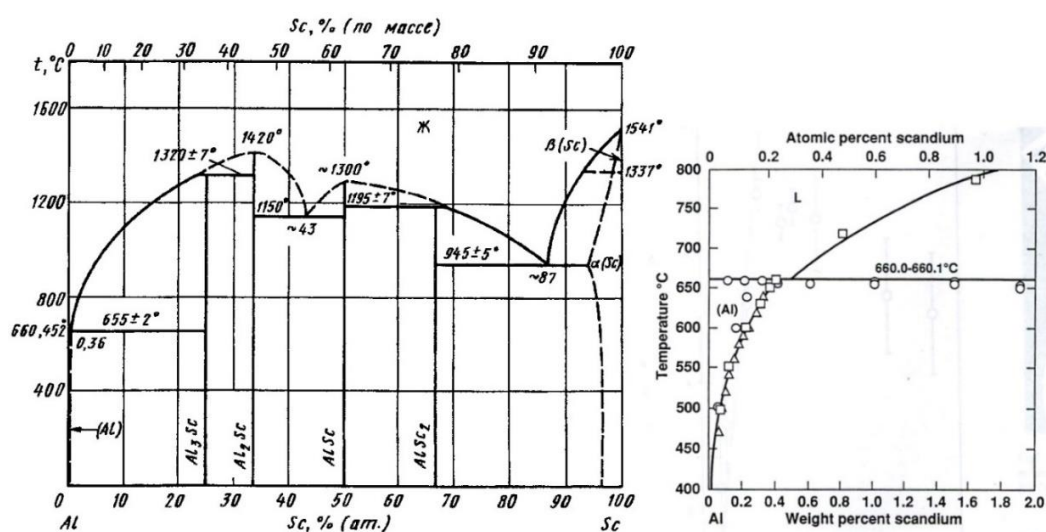


Рисунок 2.1 – Фазовые диаграммы Al-Sc [37, 87]

Для оценки области потенциалов электровыделения катионов исследуемых расплавов проведены сравнительные термодинамические расчеты и определены напряжения разложения следующих фторидов при 800°C [52], В:

$$\text{AlF}_3 - 4,253, \text{ScF}_3 - 4,706, \text{KF} - 4,763, \text{NaF} - 4,805, \text{LiF} - 5,319, \text{CaF}_2 - 5,424.$$

В данной главе исследована кинетика и рассмотрена схема катодного процесса совместного электровыделения алюминия и скандия из расплавов 1,5KF-AlF₃, 1,5[(KF-(10мас.%)NaF)-AlF₃ с добавками Sc₂O₃ в стационарном и нестационарном режиме. [88 – 90]. Поскольку напряжение разложения ScF₃ близко к KF, для определения потенциалов разряда скандия относительно алюминиевого электрода сравнения использовали расплав LiF-CaF₂ с добавками ScF₃.

2.1 Кинетика электровыделения алюминия и скандия из расплавов KF-AlF₃-Sc₂O₃, KF-NaF-AlF₃-Sc₂O₃, LiF-CaF₂

Методики приготовления расплавов и проведения электрохимических измерений, схема ячейки для исследования кинетики и механизма совместного электровыделения алюминия и скандия подробно описаны в Главе 1. В качестве источника скандия в расплав добавляли Sc₂O₃ с учетом его растворимости в исследуемых расплавах [16,86].

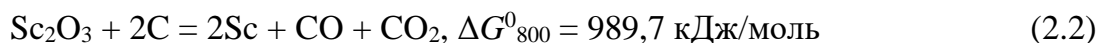
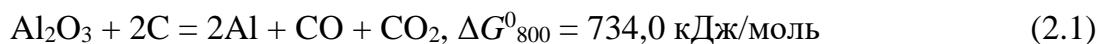
Поскольку потенциалы электровыделения скандия и калия близки, исследование катодного процесса проводили на химически стойком по отношению к калию вольфрамовом катоде в расплавах KF-AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1,5 моль/моль, 0,1 мас.% Al₂O₃) и KF-(10мас.% NaF)-AlF₃ (([KF]+[NaF])/[AlF₃] = 1,5 моль/моль, 0,1 мас.% Al₂O₃) при 800°C. Представленные выше расплавы были выбраны так как предельные плотности тока электровыделения алюминия на вольфраме в них составляют 0,6 – 0,7 А/см² при 800 °С (Рисунок 1.9), это самые высокие значения, полученные в исследуемых расплавах. Кроме того, данные расплавы обладают большой растворимостью Sc₂O₃, особенно KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃ ([KF+NaF]/[AlF₃] = 1,5 моль/моль, 0,1 мас.% Al₂O₃) (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Растворимость Sc₂O₃ и Al₂O₃ в исследуемых расплавах

Состав расплава, мас.%			КО*	T _{ликв} , °С	T _{раб} , °С	Растворимость, мас.%	
KF	NaF	AlF ₃				Al ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃
47,4	–	52,6	1,3	575 [91]	750	5,5 (6,4) при 750 (800)°С [46]	4,8 (5,5) при 750 (800)°С [16, 86]
39,0	10,0	51,0	1,5	790 [83]	800	6,75 при 800°С [83]	8,2 при 800°С [16, 86]
50,9	–	49,1	1,5	727 [42]	800	8,5 при 800°С [42, 83, 92]	4,9 при 800°С [16, 86]

*КО = ([KF]+[NaF])/[AlF₃], моль/моль

Для оценки области потенциалов электровыделения скандия из оксифторидных расплавов были проведены сравнительные термодинамические расчеты для суммарных реакций электровосстановления алюминия и скандия:



Стандартные энергии Гиббса реакций (2.1) и (2.2) при температуре 800°С составляют 734,0 и 989,7 кДж, а стандартные напряжения разложения 1,27 и 1,71 В, соответственно [36]. С учетом образования интерметаллидного соединения Al_3Sc по реакции (2.3) деполяризация при разложении Sc_2O_3 составит 0,126 В [93, 94]. Таким образом, по термодинамическим расчетам электровыделение скандия и образование интерметаллидного соединения Al_3Sc протекает при потенциалах на 0,44 и 0,31 В отрицательнее электровыделения алюминия, соответственно.

Для определения разности потенциалов электровыделения алюминия и скандия во фторидных расплавах и подтверждения термодинамических расчетов были проведены вольтамперные измерения в эвтектическом расплаве LiF-CaF_2 при 800 °С относительно алюминиевого электрода сравнения при скорости развертки потенциала 0,1 В/с. Напряжение разложения LiF и CaF_2 больше чем на 0,5 В превышает напряжение разложения ScF_3 , KF и NaF , что позволяет исключить совместное электровыделение скандия со щелочными металлами в этом расплаве. Потенциал начала электровыделения скандия относительно потенциала алюминиевого электрода находится в диапазоне от -0,44 до -0,45 В (Рисунок 2.2). Эта величина близка к термодинамическому значению разности потенциалов между скандием и алюминием [52, 93, 94].

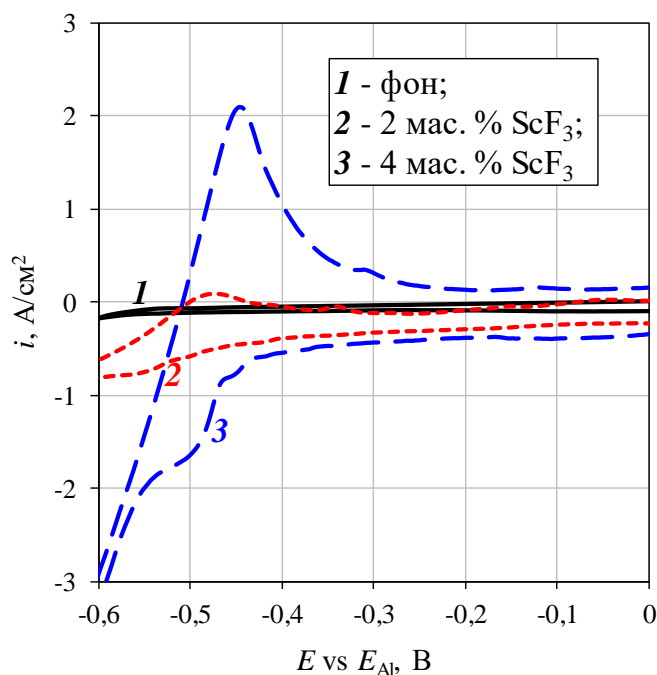


Рисунок 2.2 – Хроновольтамперограммы, полученные при скорости развертки потенциала 0,1 В/с и температуре 800°C на вольфраме в расплаве LiF-CaF₂ с разным содержанием ScF₃

На Рисунке 2.3 приведены хроновольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1,5 моль/моль, 0,1 мас.% Al₂O₃) с добавкой 3,5 и 4,9 мас.% Sc₂O₃ при температуре 800°C и скорости развертки потенциала 0,1 В/с. При потенциале -0,1 В начинается пик электровыделения алюминия (Al) с максимумом при потенциале -0,45 В. При введении Sc₂O₃ в расплав, не содержащий ионов скандия, на хроновольтамперограммах появляется дополнительный пик совместного электровыделения алюминия и скандия (Al+Sc) при потенциале -0,70 В. Начало пика (Al+Sc) при потенциале -0,5 В близко к термодинамическому значению разности потенциалов между скандием и алюминием [52, 93, 94]. Поскольку потенциал электровыделения К близок к потенциалу электровыделения Sc можно предположить, что К выделяется совместно со Sc и испаряется или потребляется на восстановление AlF₃, ScF₃, что подтверждается термодинамическими расчетами [52]. Волна электровыделения калия (К) в виде самостоятельной фазы наблюдается при потенциале около -1,1 В. Вероятно часть выделяющегося на катоде калия образует интерметаллидные соединения со скандием [37, 38]. При развертке потенциала в обратную сторону пик анодного растворения (К') практически отсутствует.

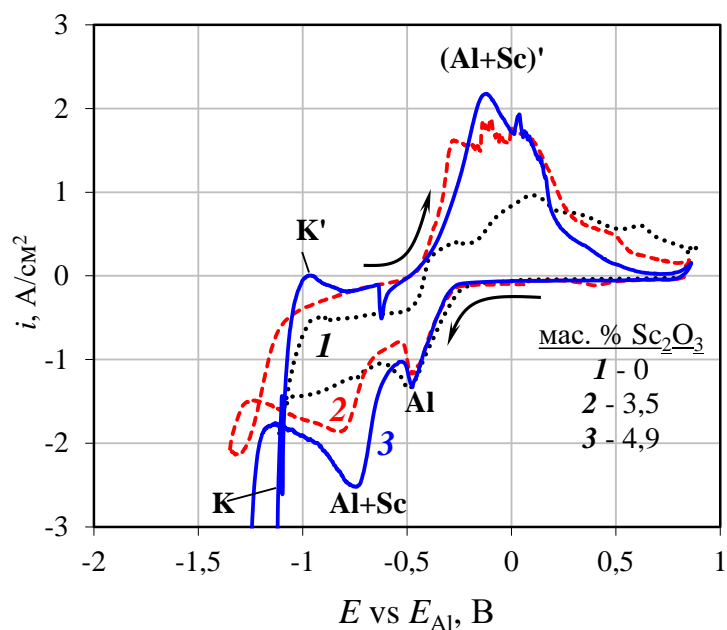


Рисунок 2.3 – Хроновольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1,5 моль/моль) с разным содержанием Sc₂O₃ при 800°C и скорости развертки потенциала 0,1 В/с

При увеличении скорости развертки потенциала до 1 В/с (Рисунок 2.4) за пиком выделения алюминия (Al) наблюдаются две катодные волны: при -0,7 В волна совместного электровыделения алюминия и скандия (Al+Sc) и при -0,9 В волна (K+Sc), которая может быть связана как с образованием интерметаллидов Al-Sc, так и с образованием соединений калия со скандием [37, 38]. Более наглядно это видно на Рисунке 2.5, где представлены хроновольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1,5 моль/моль) с 4,9 мас.% Sc₂O₃ при 800°C в зависимости от скорости развертки потенциала.

При развертке потенциала в анодную сторону наблюдается пик сложной формы ((Al+Sc)') окисления скандия и алюминия из разных восстановленных форм: Al₃Sc, Al, Al_xW. Наличие соединений Al₁₂W подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии катодного продукта после электролизных испытаний (Рисунок 2.13).

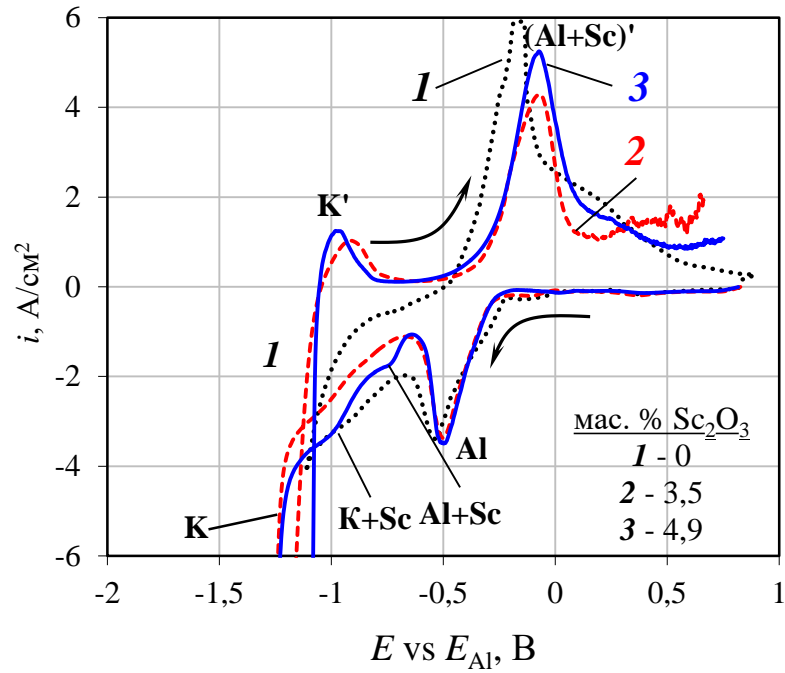


Рисунок 2.4 – Хроновольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF_3 ([KF]/[AlF₃] = 1,5 моль/моль) с разным содержанием Sc_2O_3 при 800°C и скорости развертки потенциала 1 В/с

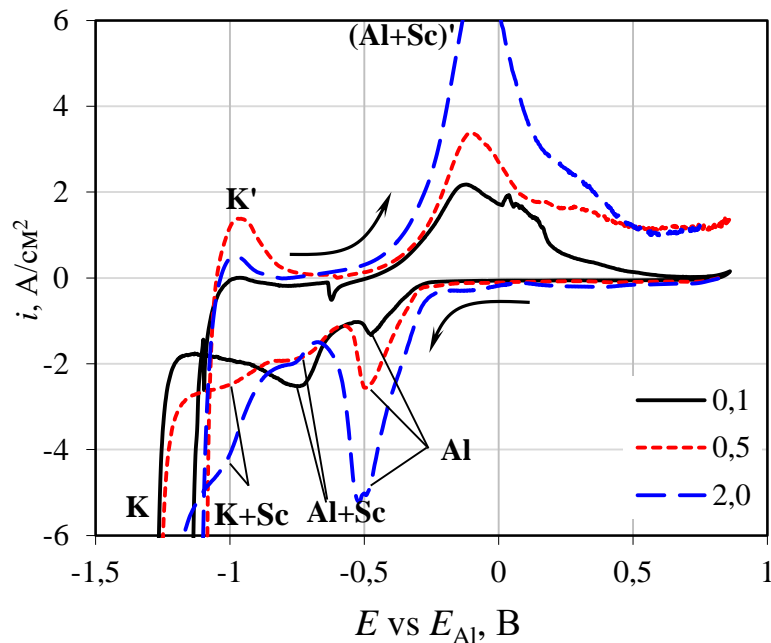


Рисунок 2.5 – Хроновольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF_3 ([KF]/[AlF₃] = 1,5 моль/моль) с 4,9 мас. % Sc_2O_3 при 800°C и скоростях развертки потенциала 0,1; 0,5 и 2,0 В/с

Другой особенностью хроновольтамперограмм является то, что после добавки Sc_2O_3 в расплав происходит образование пика растворения калия из сплава со скандием (K') при потенциалах около $-1,1$ В (Рисунок 2.4, 2.5). Как отмечалось ранее, это может быть связано с образованием соединений калия со скандием.

На Рисунке 2.6 приведены вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплавах $1,5\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$ нас. и $1,5[\text{KF}-(10 \text{ мас. \%})\text{NaF}]-\text{AlF}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$ нас. при скорости развертки потенциала $0,1$ и $1,0$ В/с. Добавка 10 мас. \% NaF в расплав немного уменьшает пик электровыделения алюминия (Al). При скорости развертки $0,1$ В/с пик совместного разряда алюминия и скандия (Al+Sc) при потенциале $-0,7$ В сохраняется. В то время как при скорости развертки 1 В/с появляется один четкий пик (Al+Sc) при $-0,7$ В вместо двух волн при $-0,7$ и $-0,9$ В. Одновременно с этим исчезает обратный пик растворения калия (K'). Таким образом наиболее вероятно, что волна при $-0,9$ В соответствует образованию интерметаллидов K-Sc и уменьшение мольной доли KF в расплаве с $0,6$ до $0,44$ приводит к ее исчезновению.

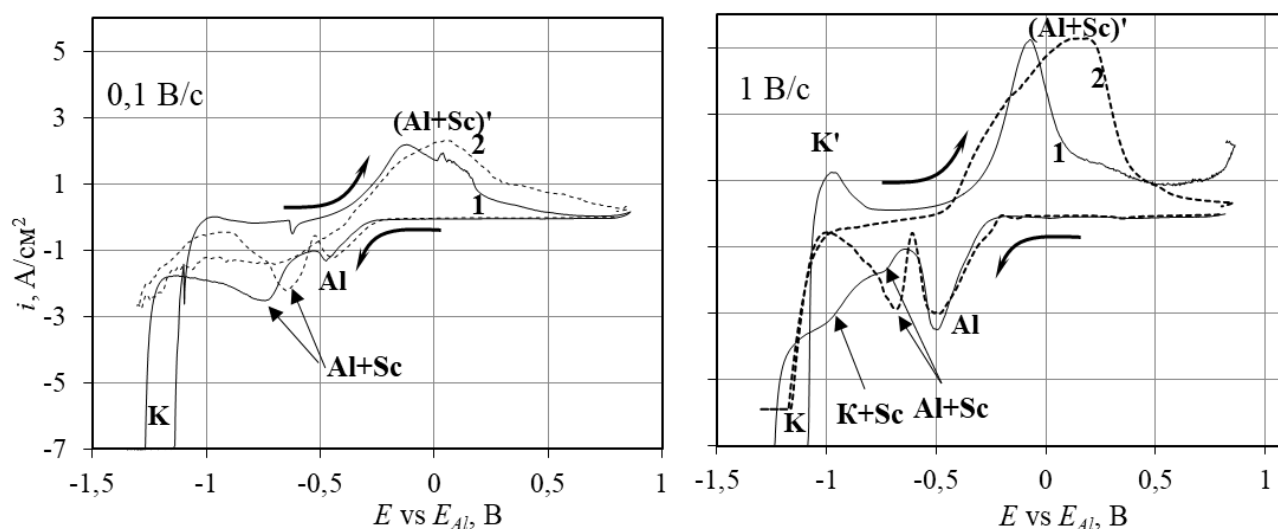


Рисунок 2.6 – Хроновольтамперограммы на вольфраме в расплавах с мольным отношением $[\text{KF}+\text{NaF}]/[\text{AlF}_3] = 1,5$ моль/моль, насыщенных по Sc_2O_3 при 800 °С и скорости развертки потенциала $0,1$ и $1,0$ В/с:

1 – $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$; 2 – $\text{KF}-(10 \text{ мас. \%})\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$.

Ввиду того, что электровыделение скандия протекает на фоне электровыделения алюминия и калия с образованием интерметаллидных соединений скандия с алюминием

и калием оценка кинетических параметров по диагностическим критериям не проводилась.

В условиях стационарной поляризации добавка Sc_2O_3 в расплав KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,5$ моль/моль, 0,1 мас.% Al_2O_3) при 800°C приводит к увеличению предельных плотностей тока электровыделения алюминия и алюминия со скандием с $0,6 \text{ A/cm}^2$ в расплаве без добавок Sc_2O_3 до $1,23 \text{ A/cm}^2$ после добавки 4,9 мас.% Sc_2O_3 (Рисунок 2.7). Это объясняется тем, что скандий выделяется совместно с алюминием в виде твердых фаз интерметаллидного соединения Al_3Sc , что приводит к увеличению площади электрода и соответственно к увеличению тока, протекающего через электрод. На графиках это проявляется в увеличении плотности тока, так как для ее вычисления использовали геометрическую площадь электрода, а не реальную или фактическую площадь. Дальнейшая поляризация электрода приводит к частичной его пассивации и к появлению площадки предельного тока совместного электровыделения Al и Sc , также как в случае с электровыделением Al .

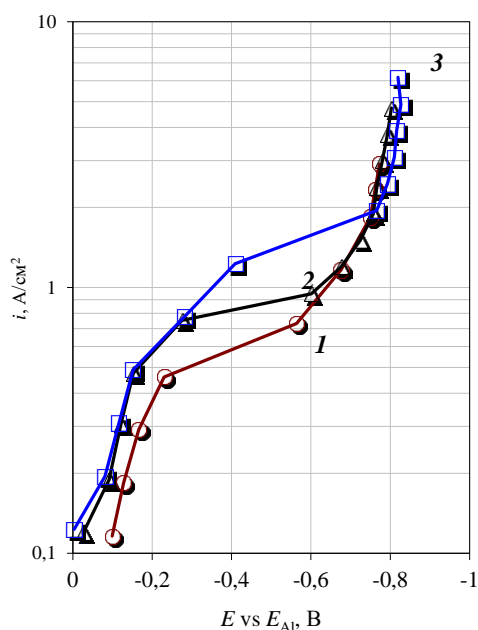


Рисунок 2.7 – Стационарные поляризационные кривые на вольфраме в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,5$ моль/моль)- Sc_2O_3 при 800°C :
Содержание Sc_2O_3 , мас.‰: 1 – 0; 2 – 3,5; 3 – 4,9

Добавка 10 мас.% NaF в расплав KF-AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1,5 моль/моль при 800°C приводит к увеличению предельных плотностей тока электровыделения алюминия и скандия с 1,23 до 1,31 А/см² и к уменьшению поляризации электрода (Рисунок 2.8).

В исследуемых расплавах, в стационарных условиях скандий и алюминий, вероятно, восстанавливаются совместно. Для проверки этого предположения проведена серия электролизных испытаний. Полученные результаты вольтамперных и стационарных поляризационных измерений были использованы при выборе плотностей токов электровыделения алюминия и скандия при электролизных испытаниях.

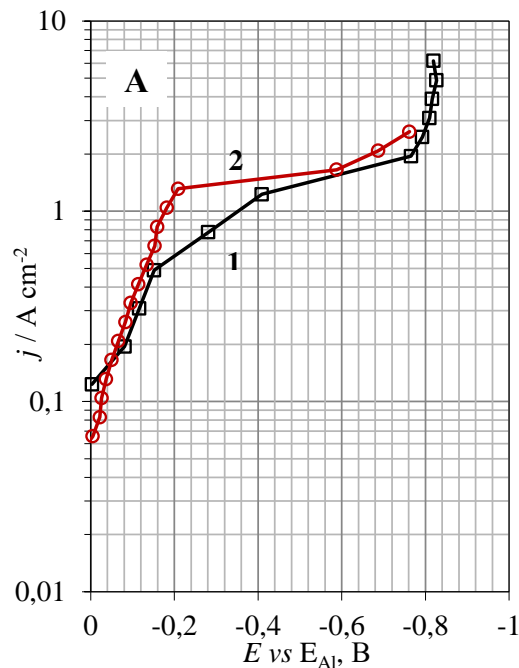


Рисунок 2.8 – Стационарные поляризационные кривые на вольфраме в расплаве: 1 – KF-AlF₃-Sc₂O₃нас. и 2 – KF-(10 мас.%)NaF-AlF₃-Sc₂O₃нас. при [KF+NaF]/[AlF₃] = 1,5 моль/моль и 800°C

2.2 Электролиз расплавов KF-AlF₃-Sc₂O₃, KF-NaF-AlF₃-Sc₂O₃

Электролизные испытания проводили в лабораторном электролизере на силу тока до 23 А с расплавом KF-AlF₃-Sc₂O₃ и KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃ ([KF+NaF]/[AlF₃] = 1,5 моль/моль, 0,1 мас.% Al₂O₃). Расплавы готовили в стеклоглеродном стакане по

методике описанной в п 1.1. Электролизер подробно описан в п 1.3. В ходе электролиза подгружали Sc_2O_3 в расплав и фиксировали напряжение между анодом и катодом.

Параметры электролизных испытаний были подобраны на основании электрохимических измерений и приведены в Таблице 2.2. Спустя 30-60 мин электролиза в расплав начинали подгружать Sc_2O_3 , скоростью загрузки варьировали от 8 до 15 г/час в зависимости от катодной плотности тока. Электролиз вели на предварительно алитированных вольфрамовых катодах (Таблица 2.2) и на вольфрамовых катодах без предварительного алитирования. В случае использования не алитированного катода спустя 2 часа электролиза при катодной плотности тока $0,6 \text{ A/cm}^2$ в электролизере наблюдали появление угольной пены (Рисунок 2.9а) и разогрев электролита до $880\text{--}900^\circ\text{C}$. Это может быть результатом плохого сцепления образующейся фазы с катодом, взаимодействием растворенного в расплаве катодного продукта с анодными газами CO и CO_2 с образованием углерода. В случае использования предварительно алитированных катодов при прочих равных условиях наблюдали стабильное протекание электролиза в течение 4 часов без образования угольной пены.

Таблица 2.2 – Параметры и результаты электролизных испытаний

$T, ^\circ\text{C}$	$i_k, \text{A/cm}^2$	$U, \text{В}$	$\tau, \text{МИН}$	$\eta^*_{\text{Al/Sc}}, \%$	Примечания
$\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,5$ моль/моль					
800	0,6	4,8–6,4	160	–	образование угольной пены, разогрев электролита
800	0,6	5,4–4,9	260	65,2 Al, 14,5 Sc	твердый осадок на катоде
800	0,55	4,4–4,0	320	62,3 Al, 10,8 Sc	твердый осадок на катоде
750	0,4	3,5–3,3	480	60,3 Al, 13,5 Sc	твердый осадок на катоде
$\text{KF-(10 мас. \% NaF)-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ $([\text{KF}+\text{NaF}]/[\text{AlF}_3] = 1,5$ моль/моль)					
800	0,7	6,5–4,9	200	60,9 Al 12,2 Sc	твердый осадок на катоде
* $\eta_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{Al}} \times 100}{I \times \tau \times k_{\text{Al}}}$; $\eta_{\text{Sc}} = \frac{m_{\text{Sc}} \times 100}{I \times \tau \times k_{\text{Sc}}}$, где: η – доля тока пошедшая на восстановление Al или Sc при их совместном электровыделении; I – ток электролиза, А; m – масса полученного металла, г; k – электрохимический эквивалент, г/А·ч.					

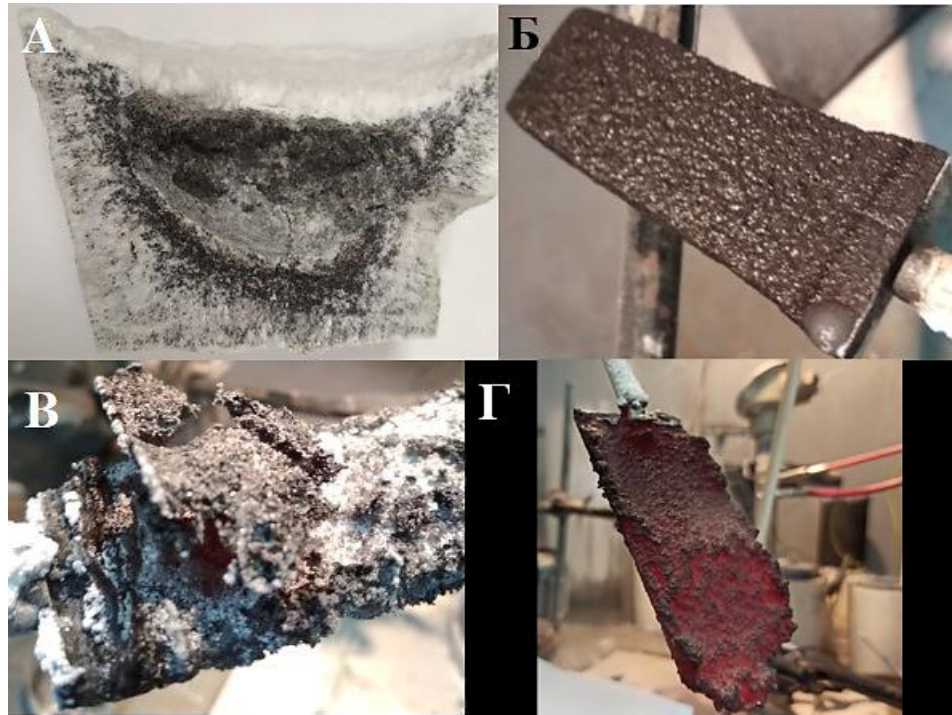


Рисунок 2.9 – Фотографии результатов электролизных испытаний:

а – застывший плав с угольной пеной; б – анод после электролиза; в, г – катод с твердым скандийсодержащим катодным осадком, пропитанным солью;

На Рисунке 2.10 приведены зависимости изменения напряжения между анодом и катодом в ходе электролиза расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при разных условиях. По характеру приведенных данных можно сделать заключение о том, что при всех плотностях тока электролиз протекает стабильно. На Рисунке 2.11 приведены зависимости изменения напряжения между анодом и катодом в ходе электролиза расплава $\text{KF-(10 мас.%)NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при $0,7 \text{ A/cm}^2$ процесс электролиза также протекал стабильно. Вертикальные всплески напряжения на кривых связаны с извлечением катода для удаления осадка с его поверхности. В начале электролиза и после удаления осадка напряжение обычно уменьшается, что связано с ростом осадка в направлении анода и соответственно с уменьшением межполюсного расстояния. При повышении плотности тока колебания напряжения увеличиваются, так как осадок растёт интенсивнее. Другой причиной уменьшения напряжения с ростом осадка является увеличение площади электрода и как следствие уменьшение величины его поляризации. Распределение тока в межэлектродном пространстве было равномерным, о

чем говорит профиль выработки графитового анода (Рисунок 2.9 б), на котором отсутствуют места повышенного электрохимического окисления.

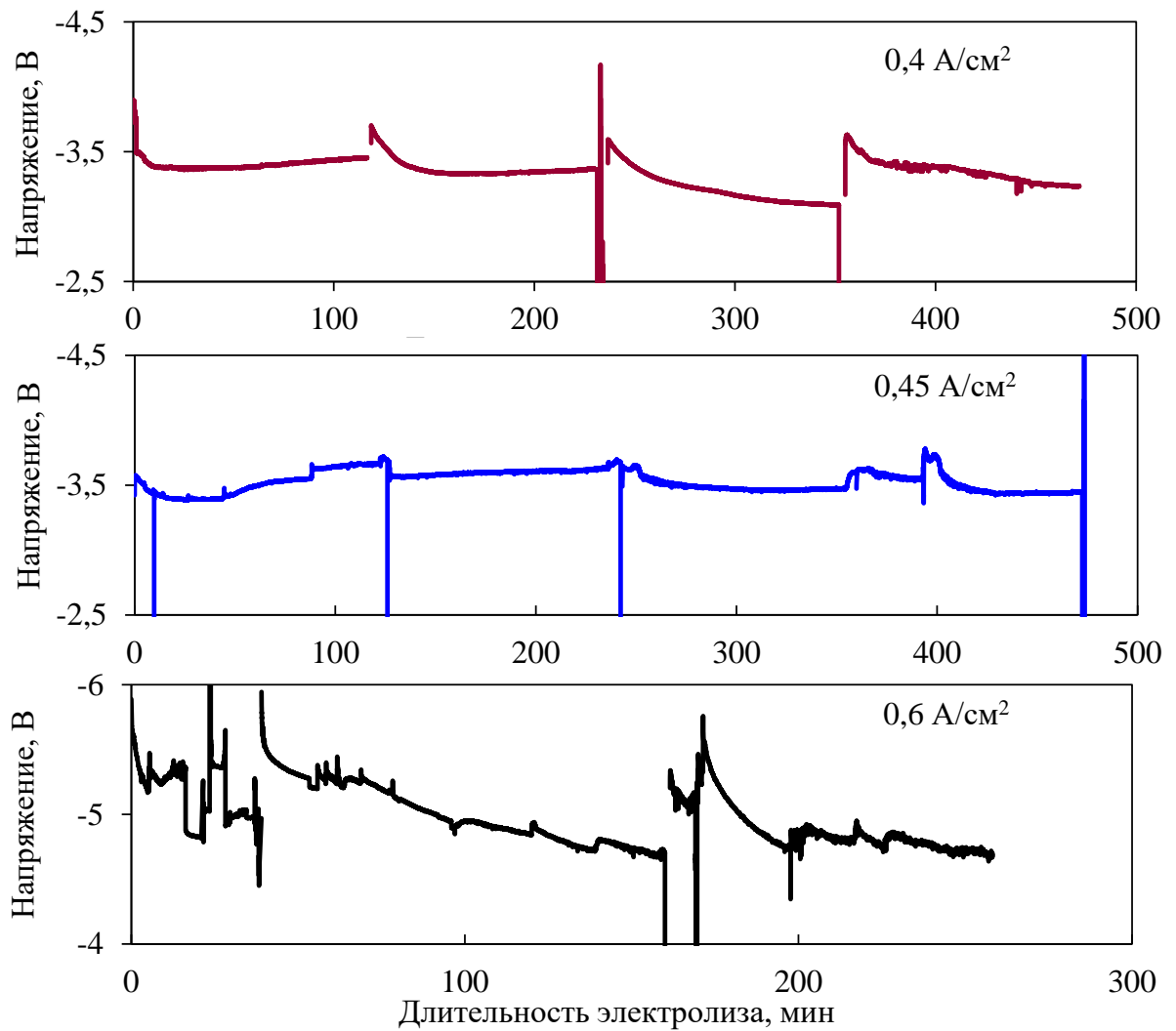


Рисунок 2.10 – Напряжение между анодом и катодом в ходе электролиза расплава $1,5\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$ при разных катодных плотностях тока

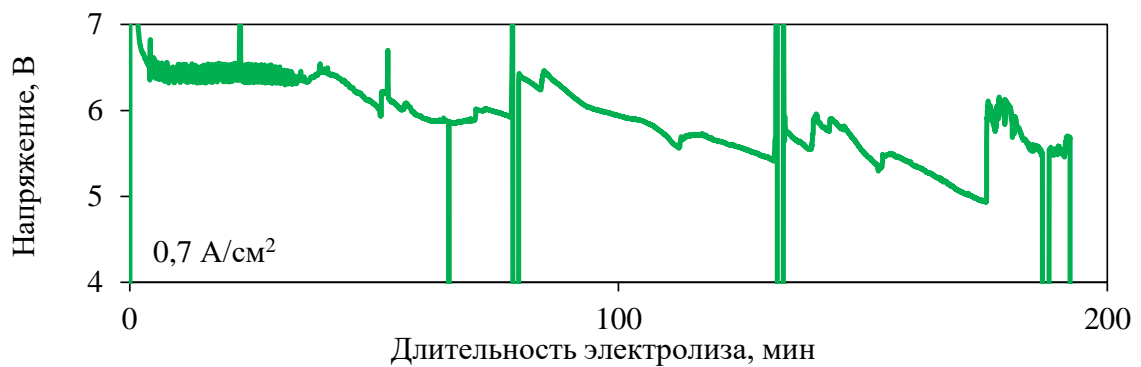


Рисунок 2.11 – Напряжение между анодом и катодом в ходе электролиза расплава $1,5[\text{KF}-(10 \text{ мас.}\%)\text{NaF}]-\text{AlF}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$

В результате серии электролизных испытаний на катоде образовывались твердые рыхлые осадки с большим количеством вкраплений с металлическим блеском (Рисунок 2.9в,г), содержащие фазы Al_3Sc , KAlF_4 , K_3AlF_6 , K_2AlF_5 и $\text{KAl}_4\text{F}_{13}$ по данным рентгенофазового анализа (Рисунок 2.12а). Катодный осадок при извлечении катода частично оставался на катоде, а частично осыпался в электролит, скапливаясь на дне тигля. Извлеченный осадок снимали с катода стальным скребком в графитовую изложницу и продолжали электролиз. В расплаве наряду с фазами KAlF_4 , K_3AlF_6 , K_2AlF_5 и $\text{KAl}_4\text{F}_{13}$ на рентгенограмме были обнаружены достаточно четкие линии ScOF (Рисунок 2.12б).

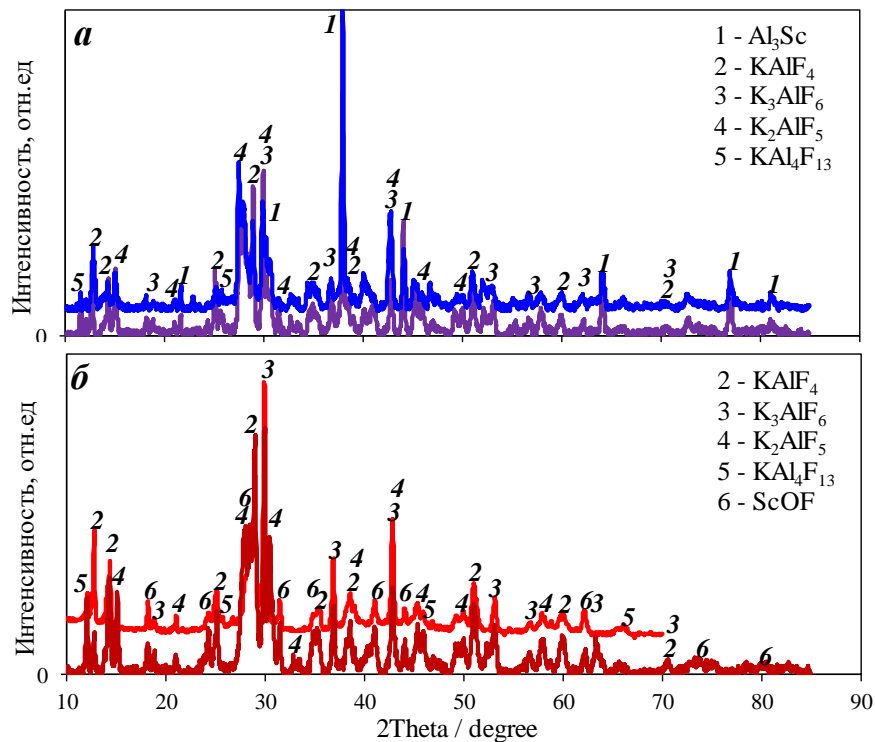


Рисунок 2.12 – Рентгенограммы продуктов электролиза (а) и застывшего электролита (б)

Для оценки доли тока (η), идущего на восстановление Al и Sc , осадок, снятый с вольфрамового катода (Рисунок 2.9в,г) вместе с осадком со дна тигля растворяли в жидком алюминии под слоем солевого флюса ($1,3\text{KF}-\text{AlF}_3$) при 900°C с периодическим перемешиванием. Зная увеличение массы полученного слитка и содержание элементов в нем, определяли массу полученных Al и Sc . Результаты оценки приведены в Таблице

2.2. Видно, что в условиях электролиза с использованием вертикальных электродов доли тока для алюминия и скандия при их совместном электровыделении достигают 65,2 % и 14,5 %, соответственно.

По результатам рентгенофазового анализа в катодном осадке был обнаружен только интерметаллид Al_3Sc , но по результатам химического анализа полученного катодного осадка, после растворения его в алюминии, было определено, что в нем содержится 27,2 мас.% Sc, что соответствует: 74,85 мас.% Al_3Sc ; 24,7 мас.% Al и 0,45 мас.% Sc в виде истинного раствора в алюминии (для 750°C и $0,4 \text{ A/cm}^2$ в Таблице 2.2).

На Рисунке 2.13 приведена микрофотография лигатуры Al-Sc с содержанием 2 мас.% скандия, полученной путем растворения твердого катодного осадка (Al_3Sc), снятого с вольфрамового вертикального катода после электролиза расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при 750°C (Рисунок 2.13 А,Б). Для сравнения приведена также микрофотография аналогичной лигатуры, полученной электролизом расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при 750°C с использованием жидкометаллического алюминиевого катода (Рисунок 2.13 В) при прочих равных условиях (см. Главу 3). Видно, что размеры и формы интерметаллидных соединений в лигатурах немного отличаются, но в целом структуры лигатур схожи. В случае использования вольфрамового катода в лигатуре присутствуют соединения Al-W, которые могут быть исключены при использовании смачиваемого алюминием катода из других материалов (например, TiB_2). Таким образом, оба способа представляются перспективными для дальнейшего исследования.

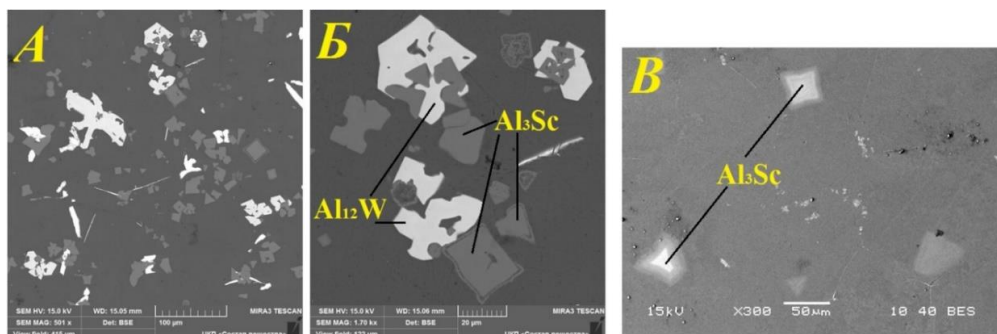


Рисунок 2.13– Микрофотографии лигатур Al-Sc, полученных при электролизе расплавов на основе KF-AlF_3 с добавками Sc_2O_3 при 750°C :

А, Б – с использованием вертикального вольфрамового катода;

В – с использованием жидкометаллического алюминиевого катода

По результатам электролизных испытаний предложен новый способ получения алюминий-скандиевых лигатур, который включает совместное электровыделение алюминия и скандия на твердом катоде из Al_2O_3 и Sc_2O_3 , растворенных в оксидно-фторидных расплавах с получением твердых интерметаллидов Al_3Sc и последующее растворение полученного катодного осадка в жидком алюминии. Такой подход может обеспечить получение богатых по скандию лигатур с более мелкими включениями интерметаллидных соединений, управляемость процессом и возможность применения новых и эффективных конструкций электролизеров. Другой предложенный способ получения алюминий-скандиевых лигатур аналогичен этому способу, но отличается от него тем, что в качестве катода используется жидкий алюминий (смотри Главу 3).

2.3 Выводы к главе 2

При помощи электрохимических измерений изучены основные закономерности электровыделения алюминия и скандия из фторидных и оксидно-фторидных расплавов разного состава. Показано, что в расплаве $1,5\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ электровыделение алюминия на вольфраме протекает в области потенциалов от $-0,1$ до $-1,3$ В, что проявляется в формировании пика при потенциале около $-0,4 - -0,5$ В и дальнейшем сохранении катодного тока при сдвиге потенциала в отрицательную область. Замена Al_2O_3 на Sc_2O_3 в расплавах $1,5\text{KF}-\text{AlF}_3$ и $1,5[\text{KF}-(10 \text{ мас.}\%)\text{NaF}]-\text{AlF}_3$ приводит к появлению дополнительного пика электровыделения скандия на фоне электровыделения алюминия при потенциале $-0,70$ В.

В стационарных условиях на поляризационных кривых наблюдается предельный ток совместного электровыделения Al и Sc, который обусловлен частичной солевой пассивацией электрода. Добавки Sc_2O_3 в расплаве $1,5\text{KF}-\text{AlF}_3$ до 4,9 мас.% приводят к увеличению предельного катодного тока совместного электровыделения алюминия и скандия с 0,6 до 1,23 А/см² при температуре 800 °С в зависимости от состава расплава. Это связано с увеличением площади электрода за счет образования твердого осадка Al_3Sc , однако солевая пассивация электрода является преобладающим процессом.

В расплаве $\text{LiF}-\text{CaF}_2-\text{ScF}_3$ наблюдается одна волна электровыделения скандия, высота волны пропорциональна концентрации скандия в электролите, потенциал начала

электровыделения скандия соответствует термодинамическим расчетам и составляет - 0,44 В относительно алюминия.

Проведены испытания по электроосаждению твердых осадков Al-Sc из расплавов $1,5\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$ и $1,5[\text{KF}-(10 \text{ мас.}\%)\text{NaF}]-\text{AlF}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$ в электролизере с вертикальным вольфрамовым катодом и показано, что преимущественным катодным продуктом является соединение Al_3Sc , доля скандия в катодном продукте составляет 27,2 мас.%. Предложен новый подход для производства лигатур Al-Sc, включающий электровыделение алюминия и скандия из Al_2O_3 и Sc_2O_3 на твердом смачиваемом катоде при электролизе оксидно-фторидных расплавов и последующее растворение полученного катодного осадка в жидком алюминии. Определены доли тока, идущие на восстановление алюминия и скандия при их совместном электровыделении, которые достигают 65,2 % и 14,5 %, соответственно.

Показано что добавка 10 мас.% NaF в электролит приводит к увеличению предельных токов электровыделения алюминия и скандия с 1,23 до 1,31 А/см².

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГАТУР АЛЮМИНИЙ-СКАНДИЙ В РАСПЛАВЕ 1,5[KF-(10 мас.%) NaF]-AlF₃-Sc₂O₃ НА ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОМ АЛЮМИНИЕВОМ КАТОДЕ

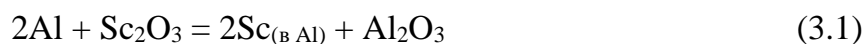
В настоящее время рынок лигатур Al-Sc с содержанием скандия 2–5 мас.% преимущественно представлен рядом зарубежных производителей (ALEASTUR, UC Advanced Metallurgical Group, Huizhou Top Metal Material, Scandium International Mining Corp). В условиях импортозамещения и роста спроса на сплавы алюминия со скандием поиск и разработка новых энергоэффективных и ресурсосберегающих способов получения лигатур Al-Sc представляются актуальными.

Наиболее простым способом получения лигатуры Al-Sc можно считать прямое смешение (сплавление) жидкого или порошкообразного алюминия со скандием в инертной атмосфере [1, 77]. Такой способ позволяет получать лигатуры с содержанием скандия до 35 мас.% при извлечении близком к 100 %. Однако стоимость получаемых лигатур высока, поскольку включает в себя затраты на производство и хранение чистых исходных реагентов, а также применение инертной атмосферы и вакуумной дистилляции для удаления примесей в условиях высокой температуры процесса. По этой причине наиболее распространенным методом среди производителей в настоящее время является алюмотермическое восстановление соединений скандия.

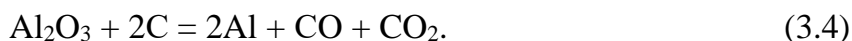
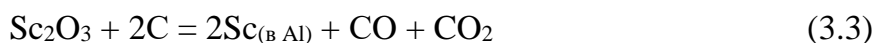
Сущность алюмотермического способа заключается в химическом восстановлении соединений скандия из расплавленного солевого флюса (NaF-KCl, NaF-KCl-AlF₃ и др. [3, 13, 75-79, 95-100]). При этом одним из основных путей перехода ионов скандия из солевого флюса в алюминий при получении лигатур можно считать формирование интерметаллидных соединений [75], которые растворяются в объеме жидкого алюминия, определяя кинетику восстановления и извлечение скандия. Описываемый способ позволяет получать лигатуры Al-Sc с достаточно высоким содержанием (5 мас.%) и извлечением скандия (70–90 %), при этом вариации состава флюса и способов смешения алюминия с флюсом позволяют повысить извлечение до 99,5 %. Преимуществами способа являются также простота исполнения, возможность проведения синтеза без использования инертной атмосферы при относительно низкой температуре (790–1050°C). Основным недостатком способа является накопление продуктов реакции (Al₂O₃ или AlF₃) в расплавленном флюсе, которое делает его

непригодным для дальнейшего использования. При этом часть ценных скандийсодержащих соединений остается в отработанном флюсе.

Избежать либо сократить до минимума потери ценных реагентов и осуществлять непрерывное получение лигатур Al-Sc в галогенидных и оксидно-галогенидных расплавах позволяют электролитические способы [8, 11, 12, 64, 65]. Одним из перспективных и простых представляется получение лигатур Al-Sc в рамках технологии получения алюминия на действующем электролизере [4–8]. Сущность способа заключается в том, что питание электролизера может осуществляться оксидами скандия и алюминия. При электролизе расплава $\text{NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]=2,1\text{--}2,7$) с алюминиевым катодом протекают параллельные процессы алюмотермического восстановления Sc_2O_3 [75, 76]:



и электролитического разложения оксидов по суммарным реакциям:



Доли приведенных реакций в общем процессе извлечения скандия в алюминий определяются рядом факторов (силой тока, температурой, мольным отношением $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]$, содержанием Sc_2O_3 и Al_2O_3 в расплаве, содержанием скандия в алюминии и др.). Представляется, что реакция (3.2) является преобладающим путем перехода скандия в алюминий, однако именно электролитическое разложение оксидов и соответствующий подбор технологических параметров позволяют организовать непрерывное получение лигатуры Al-Sc с заданным содержанием скандия [75, 101]. Ввиду привлекательности возможность промышленной реализации способа на опытно-промышленных электролизерах исследовалась еще в 80-х годах прошлого века [77], но какого-либо развития исследования не получили. Ограниченность способа заключается в том, что при электролизе $\text{NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при допустимой катодной плотности тока на действующем электролизере для получения алюминия (до $0,7 \text{ A/cm}^2$) может быть получена лигатура Al-Sc с содержанием скандия не выше 1,3 мас.%. Для получения стандартной лигатуры Al-Sc (ГОСТ Р 53777-2010 [102]) с содержанием скандия 2 мас.% требуется увеличение катодной плотности тока до $2\text{--}3 \text{ A/cm}^2$ либо питание электролизера более дорогим ScF_3 [77]. Это не представляется возможным в рамках

существующей технологии получения алюминия, поскольку первое приведет к выделению щелочного металла, солевой пассивации электродов в электролизере и остановке процесса, а второе – к значительному изменению физико-химических свойств расплава и протекающих в нем электродных процессов (в частности, анодного).

Известны попытки получения лигатур Al-Sc в расплавах KF-AlF₃-Sc₂O₃ при температуре 750-850 °С [9, 10], которые в настоящее время не получили развития. В связи с этим в данной главе выполнены лабораторные исследования по алюмотермическому и электролитическому синтезу Al-Sc лигатур в оксидно-фторидных расплавах в зависимости от плотности тока и содержания Sc₂O₃ в расплаве. На основании предыдущих исследований для электролиза был выбран расплав 1,5[KF-(10 мас.%) NaF]-AlF₃ поскольку он обладает рядом преимуществ по сравнению с другими исследованными расплавами: наибольшая растворимость Sc₂O₃ (Таблица 2.1) и наибольшие предельные плотности тока электровыделения Al и Al со Sc (Рисунок 1.4, 1.9, 2.8).

Систематические исследования физико-химических свойств расплавов KF-AlF₃ и KF-NaF-AlF₃, кинетики электродных процессов [14–21, 24–32], а также электролизные испытания в исследуемых расплавах с добавками Sc₂O₃ и Al₂O₃ [44, 88, 89, 103–110] позволили подобрать параметры и изучить их влияние на структуру получаемых лигатур.

3.1 Алюмотермическое восстановления оксида скандия в расплаве 1,5[KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃

Для определения влияния процесса алюмотермического восстановления ионов скандия на процесс электролиза на жидком алюминиевом катоде была проведена серия экспериментов по алюмотермическому восстановлению оксида скандия в расплаве 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃ при 800 °С.

Изучение алюмотермического восстановления Sc₂O₃ (реакция (3.1)) проводили в графитовых реакторах на воздухе (Рисунок 3.1). В графитовый тигель реактора загружали предварительно приготовленный по вышеописанной методике (Глава 1) электролит массой до 200 г и нагревали до рабочей температуры. Исходные расплавы

содержали не более 0,1 мас.% Al_2O_3 . После плавления в расплав добавляли заданное количество Sc_2O_3 , выдерживали смесь для полного растворения оксида и загружали чистый алюминий (АВЧ) массой до 200 г. Эксперименты проводили в условиях механического перемешивания алюминия графитовой мешалкой, для достижения максимально возможных скорости и степени извлечения Sc для данного метода. После синтеза расплав и полученные лигатуры Al-Sc сливали в разные изложницы. Температуру расплава измеряли термопарой Pt/PtRh с помощью термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, USA) и поддерживали постоянной ($\pm 2^\circ\text{C}$).

Элементный состав полученных лигатур определяли с помощью оптического эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, USA). Структуру лигатур и распределение скандия в них анализировали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5900LV (Jeol, Japan) с системой волнодисперсионного микроанализа INCA Energy 250, INCA Wave 500 (Oxford Instruments, UK) (SEM-EDX анализ). Для этого из образцов лигатур изготавливали шлифы при помощи режущего и шлифовального станков (Struers, Denmark).

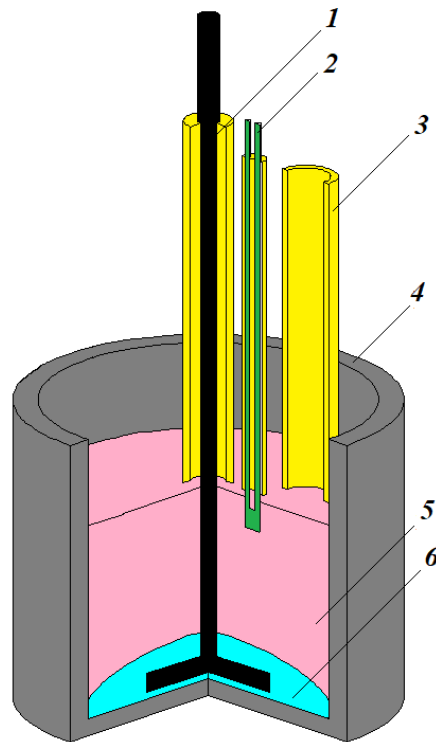


Рисунок 3.1 – Схема реактора для изучения кинетики алюмотермического синтеза лигатур Al-Sc

1 – графитовая мешалка в корундовой трубке; 2 – термопара; 3 – трубка для загрузки оксида; 4 – графитовый стакан; 5 – расплав; 6 – алюминий/лигатура

На Рисунке 3.2 приведены результаты по изучению длительности алюмотермического синтеза на содержание скандия в получаемых лигатурах Al-Sc при начальном содержании Sc_2O_3 2 мас.% в расплаве 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)- AlF_3 - Sc_2O_3]. Из зависимости видно, что алюмотермическое восстановление Sc_2O_3 протекает полностью за 90 мин, после чего содержание скандия в сплаве растет незначительно либо остается постоянным (Рисунок 3.2).

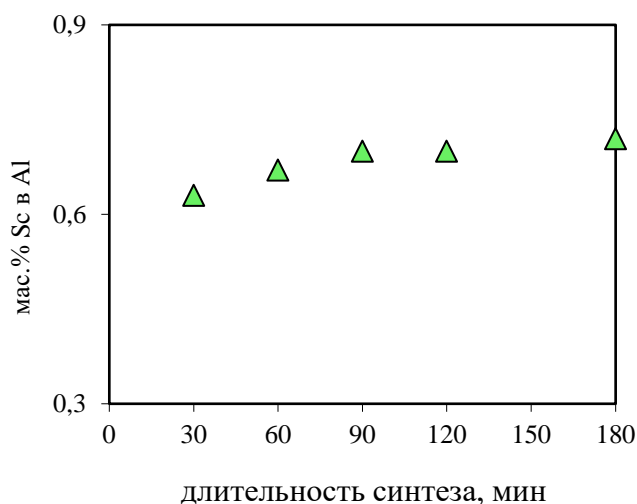


Рисунок 3.2 – Влияние длительности синтеза на содержание скандия в получаемых лигатурах Al-Sc при 2,0 мас.% Sc_2O_3 в расплаве 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)- AlF_3 - Sc_2O_3 при 800 °С

На Рисунке 3.3 показано влияние начального содержания Sc_2O_3 в расплаве 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)- AlF_3 - Sc_2O_3 на содержание Sc в получаемых лигатурах. Из представленных зависимостей видно, что содержание скандия в алюминии при увеличении концентрации оксида скандия в расплаве с 1 до 6 мас.% увеличивается нелинейно (Рисунок 3.3). Это обусловлено уменьшением растворимости Al_2O_3 (который является продуктом реакций (3.1) и (3.2)) при увеличении начальной концентрации Sc_2O_3 в расплаве [81]. При этом извлечение скандия из растворенного в расплаве Sc_2O_3 в алюминий уменьшается с 55 до 24 %. Максимальная концентрация скандия в алюминии достигает 0,94 мас.%, что не соответствует ГОСТ Р 53777-2010 «Лигатуры алюминиевые», где минимальная концентрация скандия в лигатуре должна составлять 1,7 мас.%.

Таким образом можно утверждать, что извлечение скандия из его оксида по реакции (3.1) и (3.2) определяется растворимостью продукта реакции (Al_2O_3) в исследуемых расплавах и для увеличения извлечения скандия из Sc_2O_3 необходимо использовать электролиз для разложения образующегося Al_2O_3 .

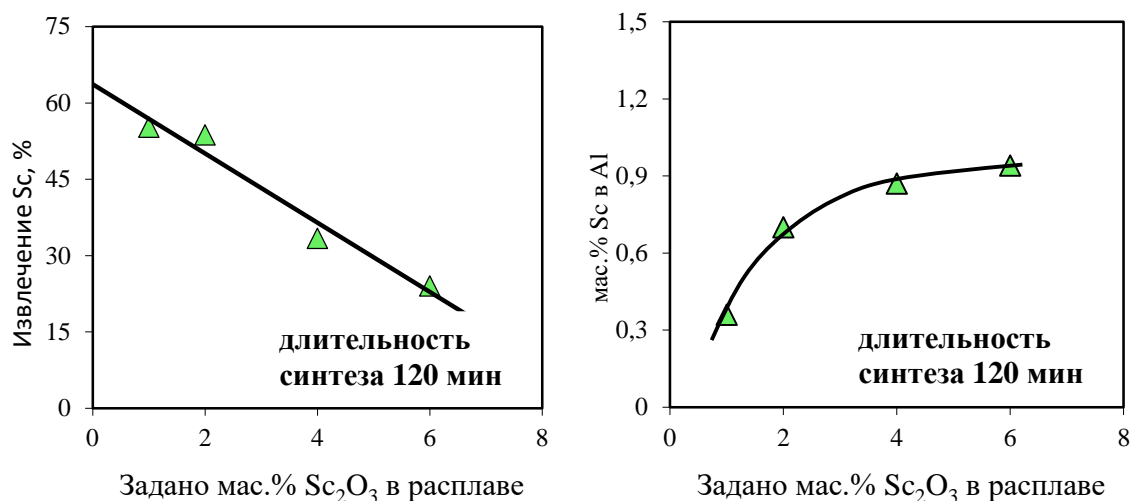


Рисунок 3.3 – Влияние содержания Sc_2O_3 в расплаве 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)- AlF_3 - Sc_2O_3] на извлечение и содержание Sc в получаемых лигатурах Al-Sc при 800 °С

3.2 Получение лигатур Al-Sc электролизом расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)- AlF_3 - Sc_2O_3] с алюминиевым катодом

Условиями получения лигатур Al-Sc с высоким содержанием и извлечением скандия являются непрерывный электролиз расплавов, обладающих высокой растворимостью и скоростью растворения оксидов. При этом периодическая загрузка Sc_2O_3 и выгрузка лигатуры Al-Sc позволяет организовать непрерывный процесс, что не было достигнуто другими способами.

Данное предположение было проверено в серии длительных электролизных испытаний в расплаве 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)- AlF_3 - Sc_2O_3] с целью получения лигатур Al-Sc с содержанием скандия 2 мас.% и более.

3.2.1 Методика электролизных испытаний

Расплав готовили по методике, описанной в Главе 1. Для электролиза использовали графитовый анод (марка МПГ-8) 11 и алюминиевый катод 6, размещенный на дне графитового тигля 3 (марка МПГ-8) в охранным корундовом контейнере 5 (Рисунок 3.4). Подвод тока к катоду осуществляли через дно и стенки графитового тигля с помощью нихромового токоподвода 1. Температуру электролита

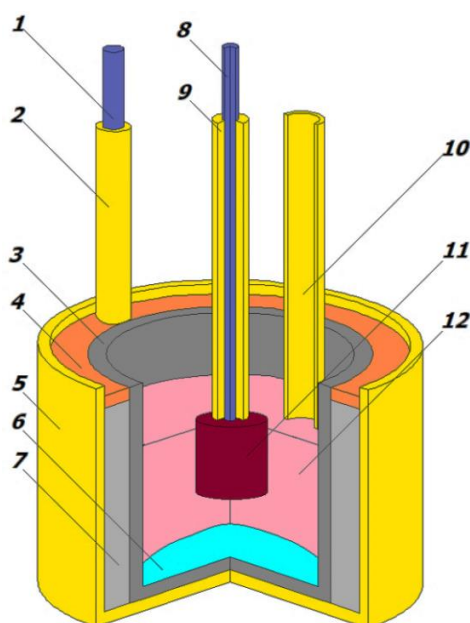


Рисунок 3.4 – Схема реактора для электролизера для синтеза лигатур Al-Sc:

1 – токоподвод к катоду; 2 – корундовая трубка; 3 – графитовый тигель; 4 – глинозем; 5 – корундовый контейнер; 6 – алюминий/лигатура; 7 – графитовая крошка; 8 – токоподвод к аноду; 9 – корундовая трубка; 10 – трубка для загрузки оксида; 11 – анод; 12 – расплав

контролировали с помощью платина-платинородиевой термопары в корундовом чехле, которую периодически погружали в электролит и термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, USA). Электролиз проводили в гальваностатических условиях. В качестве источника постоянного тока использовали блок питания Gw instek psw 30-72. Рабочее напряжение фиксировали мультиметром APPA 109N, который подключали к компьютеру. Катодную плотность тока при электролизе выбирали на основании ранее проведенных электрохимических измерений в исследуемых расплавах. Периодическую

загрузку оксида скандия производили с помощью кварцевой трубки 10, которую устанавливали над расплавом во время загрузки, а затем извлекали. Загрузку производили каждые пол часа. По окончании синтеза солевой расплав сливали в графитовую изложницу, а сплавы и лигатуры – в стальную. Из отливок изготавливали образцы для исследования структуры и содержания элементов в получаемых сплавах и лигатурах.

3.2.2 Влияние катодной плотности тока и длительности электролиза на содержание и извлечение Sc в лигатуру Al-Sc

Для изучения влияния плотности тока и длительности электролиза на содержание скандия в получаемых лигатурах была проведена серия электролизных испытаний с разовой загрузкой 4 и 6 мас.% Sc_2O_3 в расплав при варьировании плотности тока и длительности электролиза (Таблица 3.1). На основании результатов экспериментов, полученных ранее (Главы 1,2), были выбраны плотности тока от 0,5 до 1 А/см².

В графитовый тигель электролизера (Рисунок 3.4) загружали 400 г электролита 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃]. Электролит нагревали до температуры $800 \pm 4^\circ\text{C}$ и после плавления выдерживали в течение 30 мин. Затем в расплав загружали 400 г алюминия (АВЧ). После расплавления алюминия и достижения рабочей температуры в реакторе осуществляли электролиз. В течении электролиза отбирали пробы металла и электролита.

На Рисунке 3.5 показано изменение напряжения на электролизере (U , В) в ходе электролиза расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃ с разовой добавкой 4 мас.% Sc_2O_3 , при плотности тока 0,5 А/см² (Таблица 3.1), а на Рисунке 3.6 – содержание скандия в лигатуре и расплаве. На зависимости изменения напряжения (U , В) наблюдаются спады значений до величин $\sim 1,35\text{--}1,53$ В связанные с отключением тока для отбора проб. В ходе электролиза содержание скандия в сплаве увеличивается, а содержание Sc_2O_3 в расплаве – уменьшается (Рисунок 3.6).

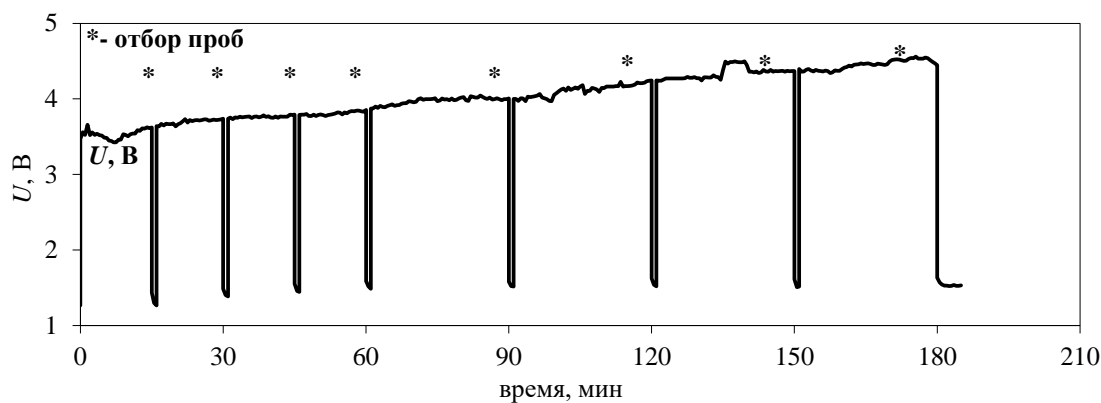


Рисунок 3.5 – Изменение напряжения при электролизе расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)- AlF_3 - Sc_2O_3 с 4 мас.% Sc_2O_3 при 800 °С и $i_k = 0,5 А/см^2$

Основное изменение содержания скандия происходит за 60 мин синтеза, а достигнутое содержание скандия в алюминии (1,51 мас.%) больше, чем в условиях алюмотермического синтеза (0,92 мас.%) при одинаковом содержании Sc_2O_3 в расплаве (4 мас.%). На Рисунке 3.7 приведена микрофотография лигатуры Al-Sc с содержанием скандия 1,51 мас.% (по данным химического анализа), полученной в ходе электролиза расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)- AlF_3 - Sc_2O_3 с 4 мас.% Sc_2O_3 . На ней видны области с повышенным содержанием скандия, представляющие собой интерметаллидные включения.

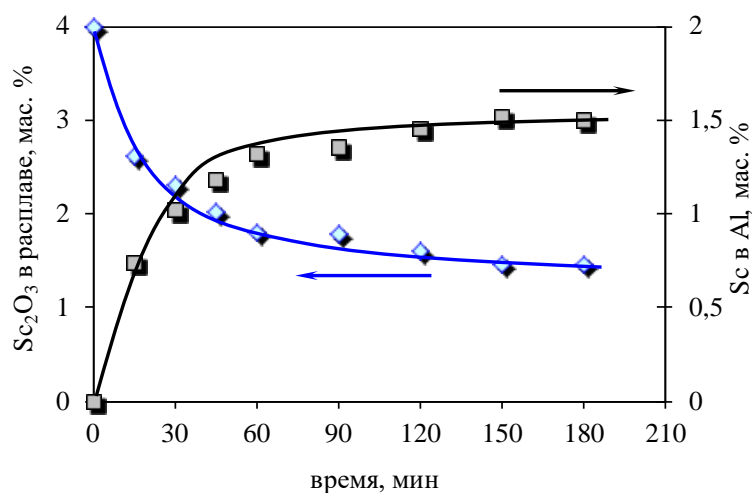
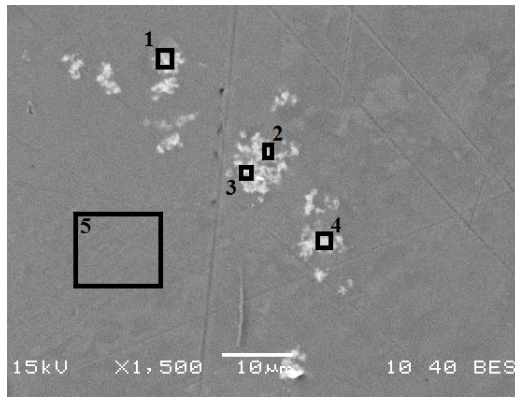


Рисунок 3.6 – Изменение содержания скандия в алюминии (■) и Sc_2O_3 в расплаве (◆) в ходе электролиза расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)- AlF_3 - Sc_2O_3 с 4 мас.% Sc_2O_3 , при 800 °С и $i_k = 0,5 А/см^2$



Спектр	мас.%	
	Al	Sc
1	75,26	24,00
2	74,51	24,66
3	74,86	24,17
4	74,02	24,42
5	98,73	0,80

Рисунок 3.7 – SEM-EDX анализ лигатуры Al-Sc с 1,51 мас.% скандия, полученной в ходе электролиза расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃ с 4 мас.% Sc₂O₃, при 800 °С и $i_k = 0,5 \text{ A/cm}^2$

При увеличении начальной концентрации Sc₂O₃ в расплаве до 6 мас.%, а плотности тока до 0,63 A/cm² (Таблица 3.1) после 120 мин электролиза содержание скандия в лигатуре Al-Sc составило 2,0 мас.%, после чего повышалось незначительно (Рисунок 3.9). Максимальное содержание скандия в лигатуре Al-Sc составило 2,2 мас.%, что в 2,3 раза больше чем при алюмотермическом синтезе (Рисунок 3.3). На Рисунках 3.8–3.9 представлены изменения напряжения на электролизере и содержания скандия в алюминии и расплаве в ходе синтеза лигатуры Al-Sc.

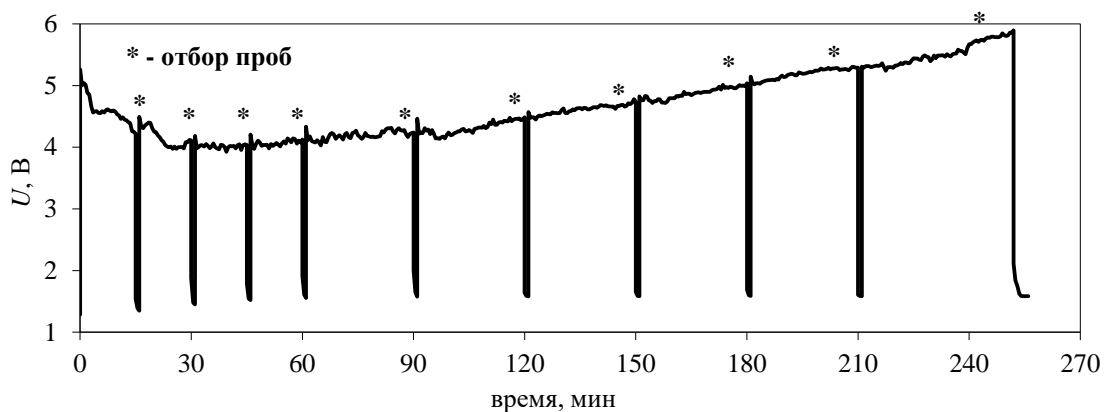


Рисунок 3.8 – Изменение напряжения электролиза расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃ с 6 мас.% Sc₂O₃, при 800 °С и $i_k = 0,63 \text{ A/cm}^2$

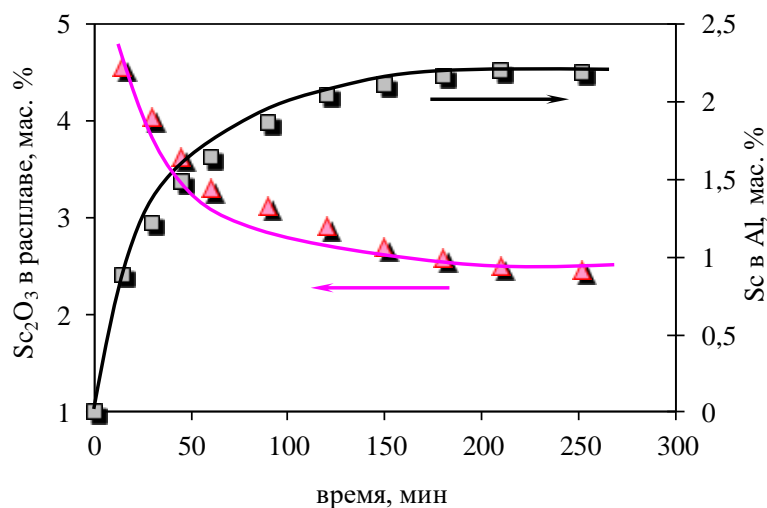
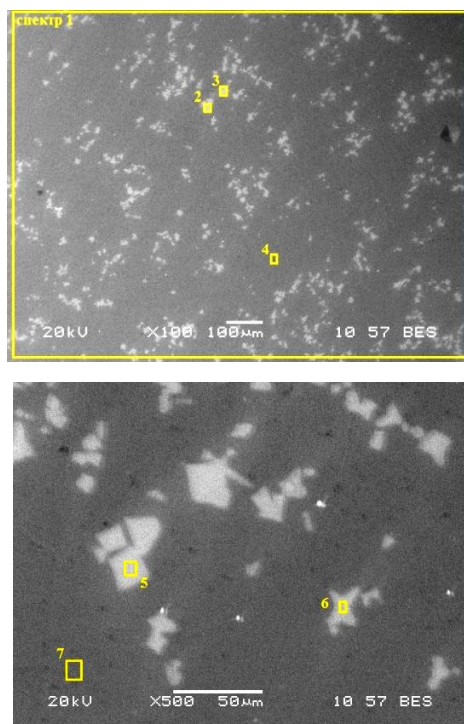


Рисунок 3.9 – Изменение содержания скандия в алюминии (■) и Sc₂O₃ в расплаве (▲) в ходе электролиза расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃ с 6 мас.% Sc₂O₃, при 800 °С и $i_k = 0,63 \text{ A/cm}^2$

В целом результаты совпадают с результатами предыдущего эксперимента. При электролизе наблюдается:

- рост напряжения между анодом и катодом с ~4,2 до 5,9 В, связанный с уменьшением содержания оксида в расплаве;
- изменение потенциала разомкнутой цепи с 1,29 до 1,59 В при отключении тока электролиза, связанное с увеличением содержания скандия в алюминии и величины поляризации анода;
- увеличение концентрации скандия в алюминии и уменьшение концентрации Sc₂O₃ в расплаве.

На Рисунке 3.10 приведены микрофотография и элементный состав области полученной лигатуры Al-Sc с содержанием скандия 2,2 мас.% (по данным химического анализа), полученной в ходе электролиза расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃ с 6 мас.% Sc₂O₃ при катодной плотности тока 0,63 А/см². На микрофотографии видны равномерно распределенные интерметаллидные соединения размером до 20 мкм с содержанием скандия до 24 мас.%.



Спектр	Мас. %	
	Al	Sc
1	96,86	2,78
2	78,61	20,59
3	75,54	23,55
4	99,10	0,52
5	75,56	23,90
6	83,25	16,34
7	98,95	0,49

Рисунок 3.10 – Микрофотографии и элементный состав лигатуры Al-Sc с 2,2 мас.% скандия, полученной в ходе электролиза расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃ с 6 мас.% Sc₂O₃, при 800 °C и $i_k = 0,63 \text{ A/cm}^2$

Далее аналогичным образом были проведены электролизные испытания при других плотностях тока и концентрациях Sc₂O₃ в расплаве. Параметры и результаты серии электролизных испытаний по получению лигатур при варьировании катодной плотности тока и длительности электролиза расплавов 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃ с разовой добавкой 4 и 6 мас.% Sc₂O₃ приведены в Таблице 3.1. и на Рисунке 3.11. Видно, что увеличение катодной плотности тока, длительности электролиза и содержания оксида скандия в электролите, приводят к закономерному увеличению концентрации скандия в алюминии. А увеличение плотности тока и длительности электролиза приводят к увеличению извлечения скандия из его оксида в алюминий.

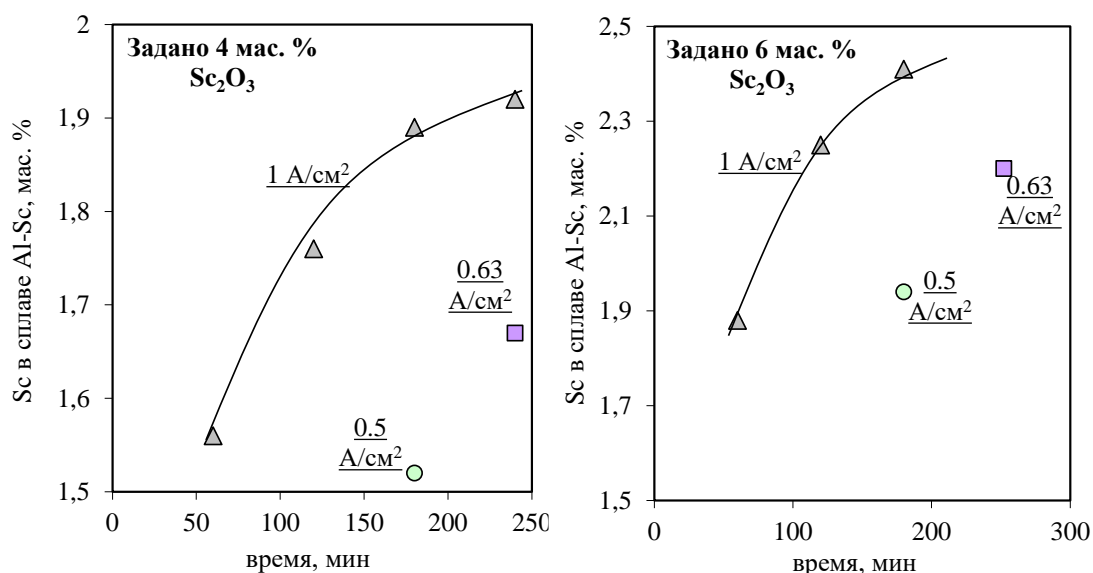


Рисунок 3.11 – Влияние катодной плотности тока при электролизе и длительности электролиза расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃] с 4 и 6 мас.% Sc₂O₃ на содержание скандия в полученных лигатурах Al-Sc при 800 °С

Таблица 3.1 – Параметры и основные результаты испытаний по получению лигатур Al-Sc в условиях электролиза расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃] при 800 °С

Задано Sc ₂ O ₃ в расплаве, мас.% (г)	i_k , А/см ²	τ , мин	U , В	Получено Sc в Al, мас.%	Извлечение Sc в Al, мас.%
4 (16)	0,5	180	3,47–4,45	1,52	58,3
6 (24)	0,63	252	4,03–5,90	2,20	56,2
6 (24)	0,5	180	3,78–4,79	1,94	49,6
4 (16)	0,63	240	4,56–7,84	1,67	64,0
4 (16)	1	240	4,44–6,90	1,95	74,8
4 (16)	1	180	4,62–7,09	1,89	72,5
4 (16)	1	120	4,41–7,21	1,76	67,5
4 (16)	1	60	4,71–6,87	1,56	59,8
6 (24)	1	60	4,21–4,94	1,88	48,1
6 (24)	1	120	4,53–5,85	2,25	57,5
6 (24)	1	180	4,41–7,62	2,41	61,6

По результатам проведенных электролизных испытаний можно сделать вывод о существенном влиянии плотности тока электролиза на извлечение скандия из его оксида в алюминий. Так при алюмотермическом синтезе лигатуры Al-Sc в расплаве 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃- 4 мас.% Sc₂O₃] извлечение скандия в алюминий составляет 33,4 %, а содержание скандия в алюминии достигает 0,87 мас.% (Рисунок 3.3). При электролизе того же расплава извлечение скандия в алюминий увеличивается с 58,3 до 74,8 % а концентрация Sc в Al с 1,52 до 1,92 мас. % при увеличении плотности тока с 0,5 до 1 А/см² (Таблица 3.1). Далее исследована возможность непрерывного электролиза расплава с периодической выгрузкой получаемой лигатуры.

3.2.3 Непрерывное получение лигатур Al-Sc с применением электролиза

Приведенные выше результаты были использованы для отработки режимов и организации непрерывного получения лигатуры Al-Sc в условиях электролиза расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃] с периодической выгрузкой сплава, загрузкой чистого алюминия (марки АВЧ) и Sc₂O₃ при 800–820°С. Эксперименты осуществляли в лабораторном и укрупненном лабораторном электролизерах. Все предварительные операции по подготовке электролита и электролизера были аналогичны предыдущим экспериментам.

Лабораторный электролиз проводили в графитовом стакане, который находился внутри корундового охранного стакана, катодом служил расплавленный металл на дне стакана, анод графитовый (Рисунок 3.4). Выгрузку лигатуры Al-Sc производили с помощью танталового черпака, для этого анод вынимали из ячейки. Плотность тока составляла 1 А/см² из расчета на геометрическую поверхность металла, находящегося на дне стакана.

В Таблице 3.2 в хронологическом порядке приведены основные технологические операции такие как загрузка оксида скандия и алюминия, выгрузка лигатуры Al-Sc, отбор проб и др., а также значения температуры расплава, рабочего напряжения, уровня металла и электролита.

Таблица 3.2 – Технологические операции в ходе электролиза расплава 1.5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃] при непрерывном получении лигатуры Al-Sc

τ , МИН	T_p , °C	h_p , ММ	h_{Al} , ММ	U , В	Технологические операции
1	2	3	4	5	6
480	821	60	52		наплавлен расплав (400 г), наплавлен алюминий (400 г), проведен очистной электролиз расплава, отобрана проба расплава (№0).
485	823				загружено 24 г (6 мас.%) Sc ₂ O ₃ .
520	814			4.41	погружен графитовый анод и подан ток.
560	819			4.39	отобраны пробы расплава (№1) и алюминия (№2).
600	821			4.68	отключен ток, отобрана проба расплава (№3), произведена выгрузка 190 г лигатуры (проба №4), загружено 201 г алюминия и 10 г Sc ₂ O ₃ .
608	814	58	52	4.5	включен ток.
648	824			4.75	отобраны пробы расплава (№5) и алюминия (№6).
688	820			4.8	отключен ток, отобрана проба расплава (№7), произведена выгрузка 203 г лигатуры (проба №8), загружено 200 г алюминия, 30 г расплава и 10 г Sc ₂ O ₃ .
700	818	62	51	4.32	включен ток.
740	822			4.61	отобраны пробы расплава (№9) и алюминия (№10).
780	822			4.8	отключен ток, отобрана проба расплава (№11), произведена выгрузка 190 г лигатуры (проба №12), загружено 195 г алюминия и 10 г Sc ₂ O ₃ .
789	817	60	52	4.2	включен ток.
832	820			4.25	отобраны пробы расплава (№13) и алюминия (№14).
875	819			4.61	отключен ток, отобрана проба расплава (№15), произведена выгрузка 195 г лигатуры (проба №16), загружено 202 г алюминия, 30 г расплава и 10 г Sc ₂ O ₃ .
885	815	61	51	4.51	включен ток.
925	822			4.35	отобраны пробы расплава (№17) и алюминия (№18).
965	821			4.79	отключен ток, отобрана проба расплава (№19), произведена выгрузка 206 г лигатуры (проба №20), загружено 210 г алюминия и 10 г Sc ₂ O ₃ .
972	816	59	53	4.69	включен ток.
1010	820			4.8	отобраны пробы расплава (№21) и алюминия (№22).
1050	825			4.91	отключен ток, отобрана проба расплава (№23), произведена выгрузка 189 г лигатуры (проба №24), загружено 192 г алюминия, 30 г расплава и 10 г Sc ₂ O ₃ .
1060	816	61	52	4.35	включен ток.
1100	820			4.51	отобраны пробы расплава (№25) и алюминия (№26).
1140	825			4.8	отключен ток, отобрана проба расплава (№27), произведена выгрузка 200 г лигатуры (проба 14/28), загружено 199 г алюминия и 10 г Sc ₂ O ₃ .
1153	816	61	51	4.61	включен ток.
1195	820			4.87	отобраны пробы расплава (№29) и алюминия (№30).

Продолжение Таблицы 3.2

1	2	3	4	5	6
1230	825			5.2	отключен ток, отобрана проба расплава (№31), произведена выгрузка 193 г лигатуры (проба №32), загружено 195 г алюминия, 30 г расплава и 10 г Sc ₂ O ₃ .
1240	816	63	50	4.7	включен ток.
1280	820			4.66	отобраны пробы расплава (№33) и алюминия (№34).
1320	825			5.04	отключен ток, отобрана проба расплава (№35), произведена выгрузка 205 г лигатуры (проба №36), загружено 204 г алюминия и 10 г Sc ₂ O ₃ .
1330	816	61	51	4.5	включен ток.
1365	820			4.66	отобраны пробы расплава (№37) и алюминия (№38).
1405	825			4.91	отключен ток, отобрана проба расплава (№39), произведена выгрузка 206 г лигатуры (проба №40), загружено 210 г алюминия и 10 г Sc ₂ O ₃ .
1420	816	58	52	4.12	включен ток.
1455	820			4.82	отобраны пробы расплава (№41) и алюминия (№42).
1495	825			5.28	отключен ток, расплав массой 382 г (проба №43) и лигатура (проба №44) массой 495 г слиты в изложницы.
h_p – высота расплава, h_{Al} – высота алюминия					

На Рисунке 3.12 приведен график изменения напряжения от времени электролиза, на графике видны отключения тока, связанные с выгрузкой и загрузкой материалов. По изменению напряжения в течение электролиза можно сделать вывод о стабильном протекании процесса электролиза. На Рисунке 3.13 приведены изменения концентрации оксида скандия в расплаве в пересчете на скандий и скандия в алюминии в течение электролиза по результатам анализа проб. Согласно данным, представленным на Рисунке 3.11, для получения лигатуры Al-Sc с содержанием скандия 2,0 мас.% при электролизе расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃ с 6 мас.% Sc₂O₃ и катодной плотностью тока 1,0 А/см² требуется 75–80 мин, что было подтверждено результатами непрерывного электролиза (Рисунок 3.13).

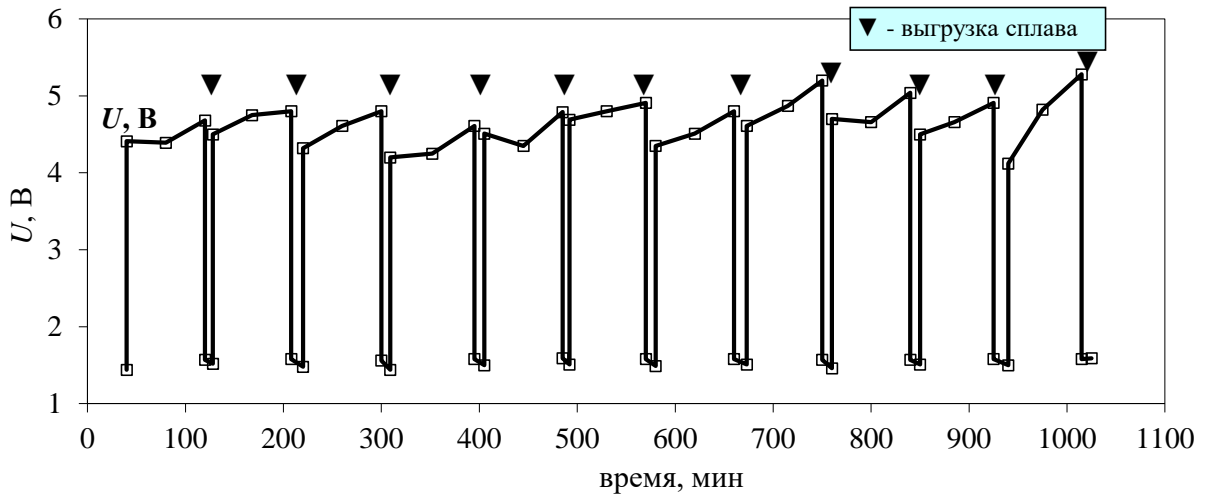


Рисунок 3.12 – Изменение напряжения электролиза расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃] с периодическими добавками Sc₂O₃ при непрерывном получении лигатуры Al-Sc

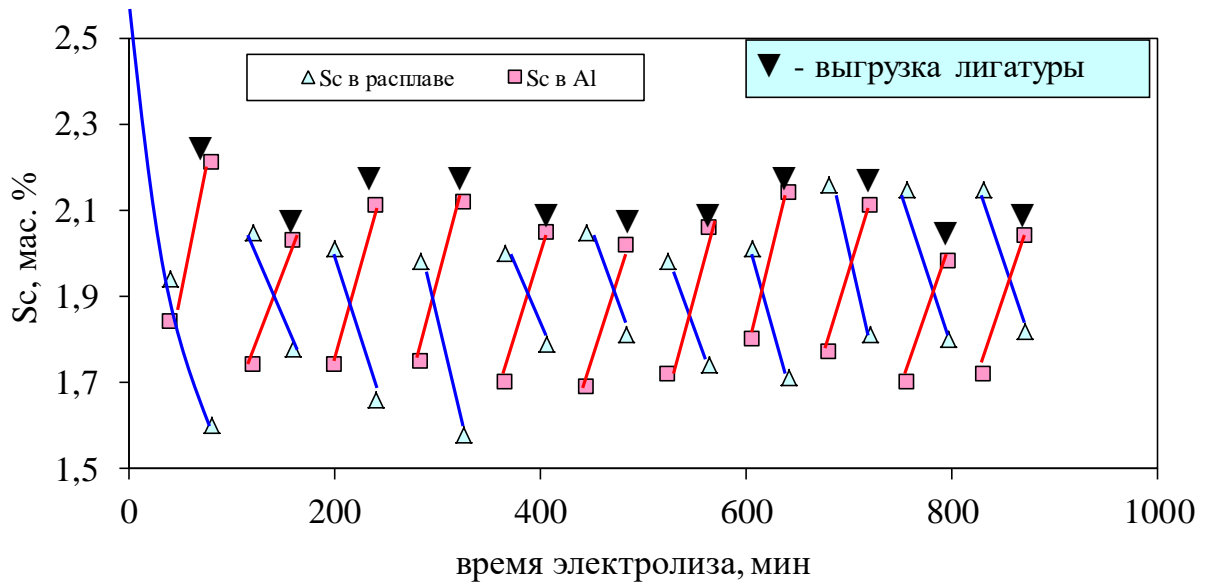


Рисунок 3.13 – Содержание Sc₂O₃ в расплаве в пересчете на Sc (Δ) и содержание Sc в Al (□) в ходе электролиза расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃] с периодическими добавками Sc₂O₃ при непрерывном получении лигатуры Al-Sc

Всего в лабораторный электролизер было загружено расплава – 520 г, алюминия – 2408 г, Sc₂O₃ – 124 г; выгружено 2478 г лигатуры Al-Sc с содержанием скандия 1,98–2,14 мас.% (Рисунок 3.13). Доля тока, пошедшая на восстановление Sc составила 15 %, на восстановление Al – 8 %, суммарный выход по току составил 23 %, такой низкий выход по току можно объяснить сложностью организации непрерывного процесса

электролиза в ячейке маленького размера. Извлечение Sc из Sc_2O_3 в лигатуру составило 92 %. Таким образом в ходе эксперимента:

- отработан режим непрерывного получения лигатуры Al-Sc с содержанием скандия $\approx 2,0$ мас.% в условиях электролиза расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)- AlF_3 - Sc_2O_3 с периодической выгрузкой лигатуры и подгрузкой чистого алюминия и Sc_2O_3 ;

- осуществлен контроль параметров и содержания скандия в расплаве и сплаве в ходе непрерывного получения лигатуры Al-Sc.

Укрупнений лабораторный электролиз. С целью масштабирования проведенных лабораторных электролизных испытаний был проведен электролиз расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)- AlF_3 - Sc_2O_3 в укрупнённом лабораторном электролизере на силу тока 100 А с периодической выгрузкой сплава, загрузкой чистого алюминия и Sc_2O_3 при 800-820°C. Для электролиза использовали графитовый тигель диаметром 140 мм и высотой 260 мм из графита марки МПГ-8. На Рисунках 3.14 и 3.15 приведены схема и фотография электролизера. Источником тока служил модульный выпрямитель FlexKraft 12B/1200A (производитель фирма KRAFT POWER CON, Sweden). Данные выпрямители тока модульного типа позволяют с высокой точностью проводить исследования в гальваностатическом режиме при этом фиксируется напряжение на электродах, время и количество электричества. Ошиновка лабораторного электролизера выполнена из медных проводов в виде многожильных гибких шин в изоляции с поперечным сечением 50,0 мм². Положительный вывод выпрямителя закреплен на площадке анодной сборки, а отрицательный подсоединен к катодному токоподводу.

Всего в графитовый тигель электролизера было загружено 2750 г предварительно приготовленного электролита 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)- AlF_3 , 4020 г алюминия (марки АВЧ) и 165 г Sc_2O_3 . Значение рабочей температуры в тигле установилось спустя 12 часов, после чего в расплав погружался графитовый анод и подавался ток величиной 100 А на электроды.

Основываясь на предварительных лабораторных испытаниях (Рисунок 3.11), требуемое содержание скандия в алюминии (2 мас.%) при 6 мас.% Sc_2O_3 в расплаве должно достигаться за 250 мин при катодной плотности тока 0,65 А/см².

В ходе электролиза отбирали пробы расплава и лигатуры Al-Sc с целью определения их элементного состава, а также измеряли уровни расплава и жидкого

катода, температуру расплава и напряжение между анодом и катодом. В начальный период загрузку Sc_2O_3 производили по 25 г каждые 30 мин. Выгрузку лигатуры производили с помощью танталового стакана и отливали в графитовую изложницу. Электролиз при этом останавливали. Падение температуры расплава при выгрузке лигатуры и загрузке алюминия достигало 70°C . Электролиз возобновляли при достижении рабочей температуры.

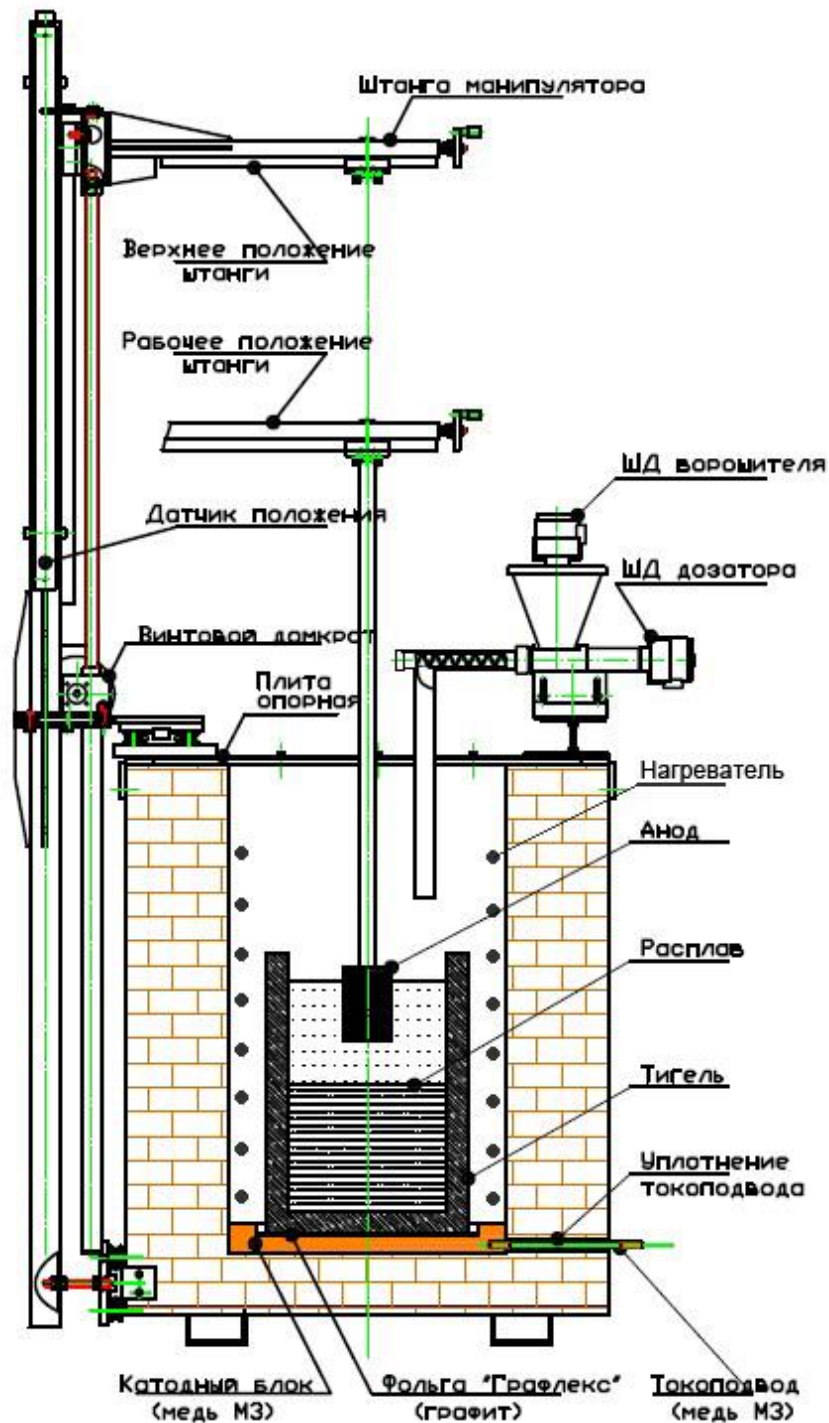


Рисунок 3.14 – Схема укрупненного лабораторного электролизера для непрерывного электролитического получения лигатуры Al-Sc



Рисунок 3.15 – Фотографии укрупненного лабораторного электролизера для непрерывного электролитического получения лигатуры Al-Sc

На Рисунках 3.16 и 3.17 представлено изменение содержания скандия в алюминии и в расплаве в ходе длительного испытания непрерывного способа получения лигатур Al-Sc. В начале эксперимента содержание скандия в алюминии составило 1,75 мас.%, затем концентрация увеличилась до 2,1 – 2,3 мас.% скандия. В связи с этим подгрузку Sc_2O_3 после 14 часов электролиза снизили до 45 г/час. Соответственно, содержание скандия в лигатуре снизилось и составило от 1,97 до 2,06 мас.% (Рисунок 3.16). Всего было получено 17,5 кг лигатуры с содержанием скандия около 2,0 мас.%.

Далее, с целью получения лигатурного сплава Al-Sc с содержанием скандия 1,5 мас.% была увеличена периодичность очередной выгрузки лигатуры. На основании анализа состава предыдущих выгрузок длительность синтеза была подобрана равной 120 мин. Согласно анализам, содержание скандия в лигатуре при этом составило от 1,48 до 1,61 мас.% (Рисунок 3.16). Всего было получено – 14,5 кг такой лигатуры.

В дальнейшем выгрузку лигатуры осуществляли опять через каждые 240 мин, при этом содержание скандия в лигатуре составило от 1,99 до 2,12 мас.% (Рисунок 3.16). В результате было получено ещё 12,3 кг лигатуры с содержанием скандия около 2,0 мас.%.

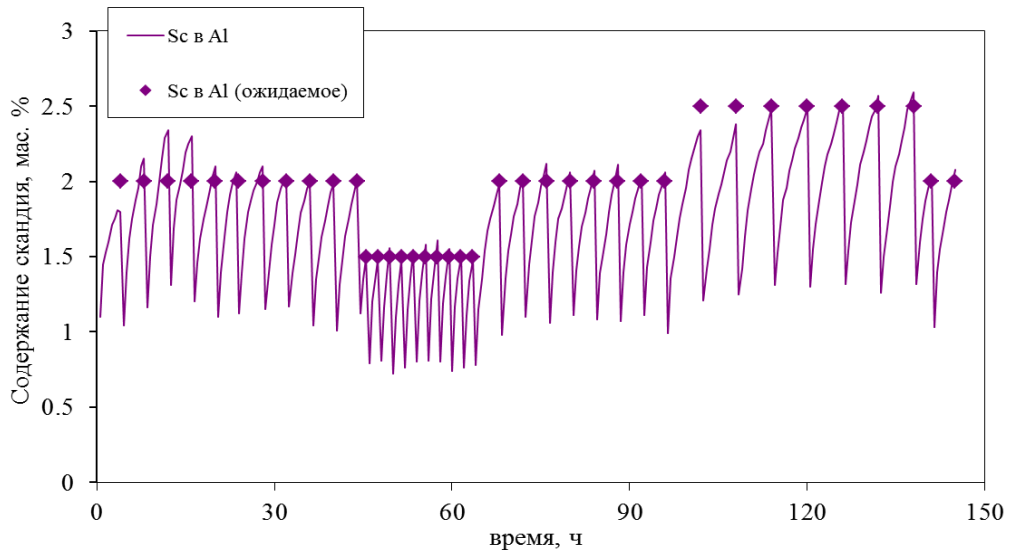


Рисунок 3.16 – Изменение содержания скандия в алюминии в ходе длительного испытания непрерывного способа получения лигатур Al-Sc с содержанием скандия от 1,5 до 2,5 мас.%

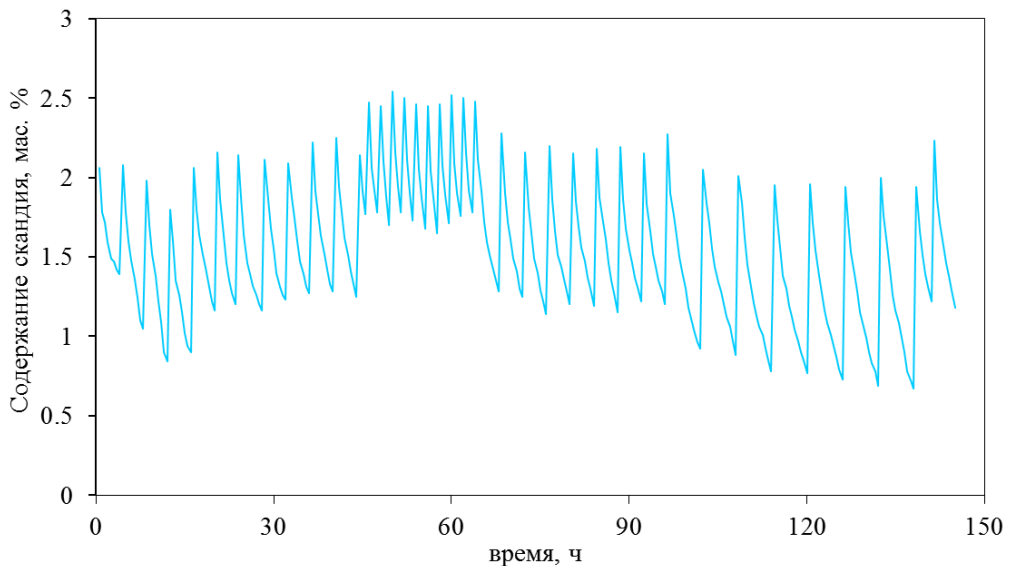


Рисунок 3.17 – Изменение содержания скандия в расплаве в ходе длительного испытания непрерывного способа получения лигатур Al-Sc с содержанием скандия от 1,5 до 2,5 мас.%

Следующим этапом было исследование возможности получения лигатур Al-Sc с содержанием скандия до 2,5 мас.%. Для этого время между выгрузками увеличили до 360 мин. Требуемое содержание скандия в сплаве Al-Sc (2,51 мас.%) было достигнуто через 18 часов, и в дальнейшем оно не опускалось ниже 2,5 мас.% (Рисунок 3.16). Последние две выгрузки осуществлялись через 240 мин, и содержание скандия в них составило 2,04 мас.%.

На Рисунках 3.18–3.19 представлено изменение содержания K, Na и Al в расплаве, напряжения между анодом и катодом в ходе длительного непрерывного получения лигатур Al-Sc с содержанием скандия от 1,5 до 2,5 мас.%. Из этих рисунков видно, что был организован непрерывный процесс со стабильными параметрами. Всего было получено 57,9 кг лигатуры. Извлечение скандия из его оксида в алюминий составило 90,45 %. Доля тока, пошедшая на восстановление скандия, составила 47,66 %, на восстановление алюминия 21,54 %, суммарно выход по току составил 69,2 %.

Представленная схема выхода на стабильный режим может быть использована в условиях опытно-промышленных испытаний непрерывного способа получения лигатур Al-Sc с заданным содержанием скандия (в частности, 2,0 мас.%).

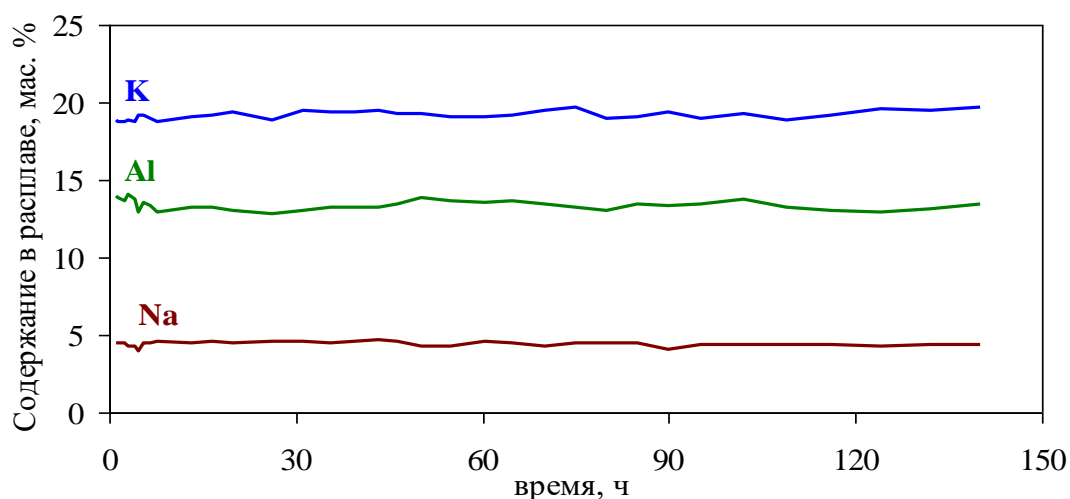


Рисунок 3.18 – Изменение содержания элементов (Na, Al, K) в расплаве KF-NaF-AlF₃ в ходе длительного испытания непрерывного способа получения лигатур Al-Sc с содержанием скандия от 1,5 до 2,5 мас.%

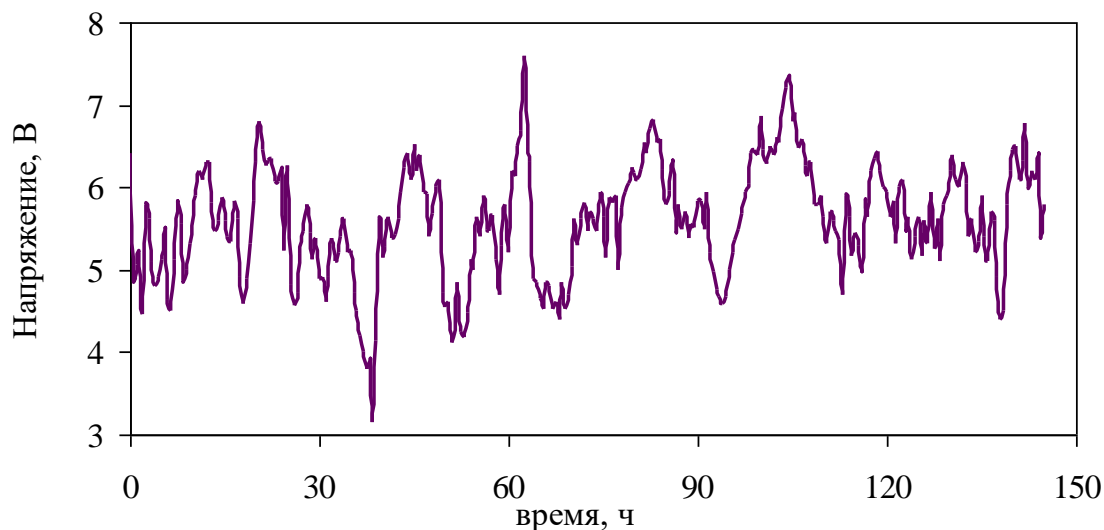


Рисунок 3.19 – Изменение напряжения между анодом и катодом в ходе длительного испытания непрерывного способа получения лигатур Al-Sc с содержанием скандия от 1,5 до 2,5 мас.%

3.2.4 Структура полученных лигатур Al-Sc

В результате серии алюминотермических и электролизных испытаний были получены сплавы и лигатуры Al-Sc с содержанием мас. %: Sc – до 2,5; Fe – 0,006; Si – 0,010; Cu – менее 0,001; Na – 0,003; Li – не более 0,0001; K – 0,002.

Типичные микрофотографии лигатур Al-Sc, полученных при электролизе расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃ с добавками Sc₂O₃ при температуре 800-820°C приведены на Рисунках 3.7, 3.10 и 3.20. Скандий в матрице алюминия распределен равномерно, при этом на поверхности лигатуры встречаются фазы интерметаллидных соединений Al-Sc размером от 10 до 50 мкм (светлые участки на микрофотографиях). Содержание скандия в таких областях достигает 24 мас.%.

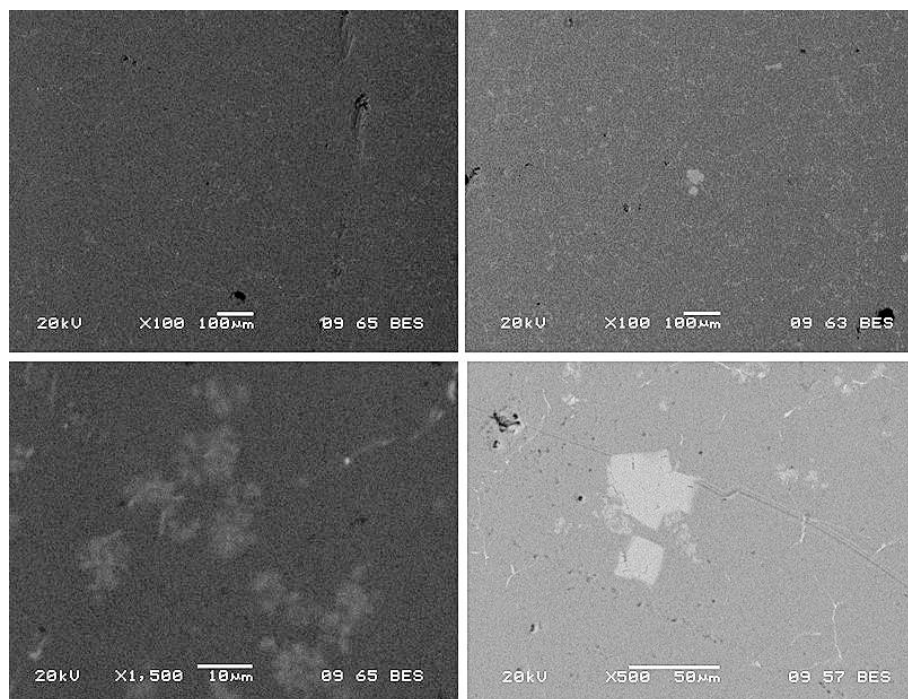


Рисунок 3.20 – Микрофотографии лигатуры Al-Sc с содержанием скандия 1.5 мас.%, полученной в расплаве 1.5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃ с 6 мас.% Sc₂O₃ в условиях электролиза

На Рисунке 3.21 приведено сравнение типичных микрофотографий и карт распределения скандия в сплаве и лигатуре Al-Sc с содержанием 0,5 и 2,0 мас.% скандия, полученных в расплаве на основе 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃ при 800-820°C. Видно, что сплав Al-Sc с содержанием 0,5 мас.% скандия представлен равномерно распределенным скандием, в то время как лигатура с 2,0 мас.% скандия дополнительно содержит фазы сформированных интерметаллидных соединений Al₃Sc. Полученные результаты согласуются с диаграммой плавкости системы Al-Sc [1, 37] и основными закономерностями электровыделения скандия из исследуемых расплавов.

Равномерность распределения скандия была исследована также путем измерения микротвердости разных участков лигатур Al-Sc с содержанием скандия 2,0 мас.%. Данные по микротвердости алюминия и некоторых образцов полученных лигатур Al-Sc представлены в Таблице 3.3. Для сравнения приведена средняя микротвердость сплава Al-Sc с содержанием скандия 0,5 мас.%. Видно, что введение 0,5 мас.% скандия в алюминий приводит к увеличению его микротвердости (по Виккерсу) в 3–4 раза, при этом увеличение общего содержания скандия в алюминии до 2 мас.% не приводит к существенному увеличению его микротвердости. Это связано с тем, что содержание

скандия, присутствующего в алюминии в виде истинного твердого раствора остается постоянным, в то время как площадь, занимаемая интерметаллидными соединениями увеличивается.

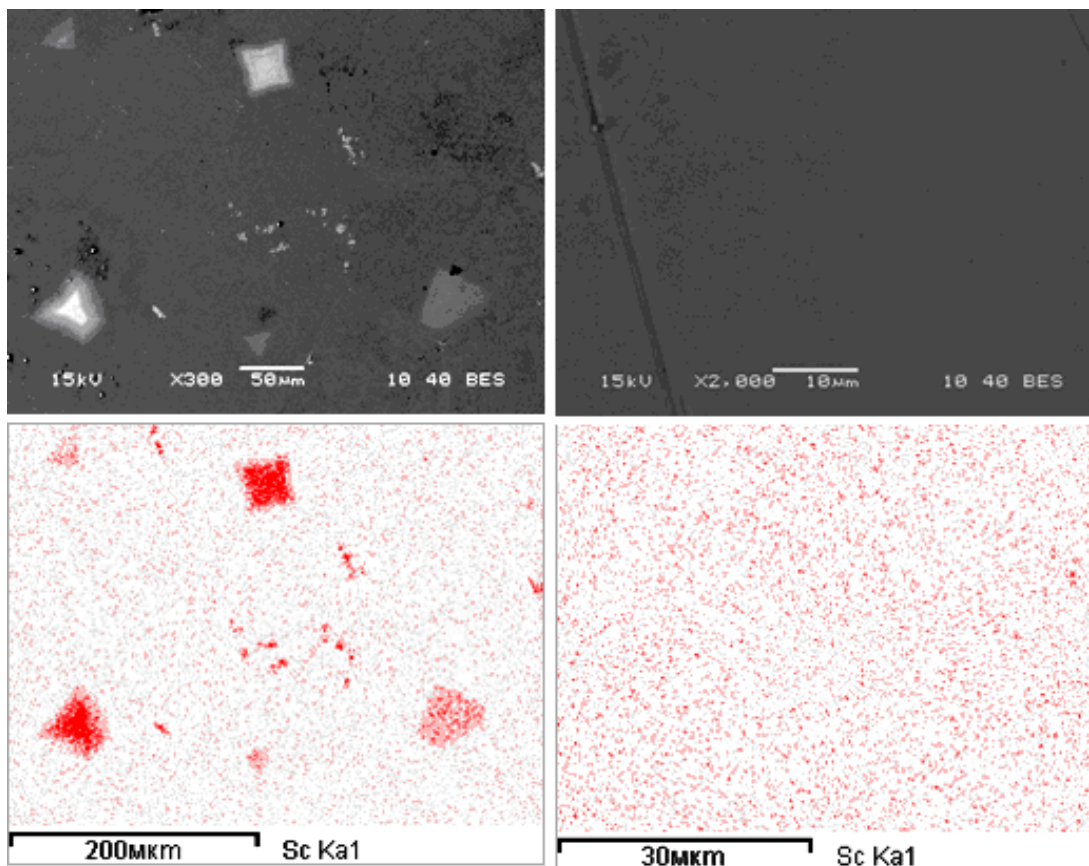


Рисунок 3.21 – Микрофотографии и карты распределения скандия в образцах Al-Sc с содержанием 2,0 и 0,5 мас.% скандия, полученных при электролизе расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)]-AlF₃ с подгрузкой Sc₂O₃ при 800–820°C

Таблица 3.3 – Микротвердость (по Виккерсу) алюминия и полученных образцов Al-Sc, измеренная при 25°C и нагрузке HV 0,01-0,2.

Образец	Нагрузка, HV	Микротвердость
Al	0,01–0,2	15–20
Al-0.5 мас. % Sc	0,01–0,2	45-50
Al-2.0 мас. % Sc	0,01–0,2	55–60
Al ₃ Sc	0,01	300–330
Al ₃ Sc	0,05	67,3 (разрушение)

Микротвердость интерметаллидных соединений достигает 300–330 HV 0,01, при этом увеличение нагрузки может приводить к их разрушению (Рисунок 3.22). Для усреднения и корректировки состава, а также улучшения распределения скандия в лигатурах Al-Sc, получаемых в промышленных условиях, может быть применена операция рекристаллизации при температуре 900-1000°C.

Более детальное изучение микроструктуры и модифицирующей способности синтезированных по вышеописанной схеме лигатур Al-Sc с содержанием 2 мас.% скандия приведено в работе [111].

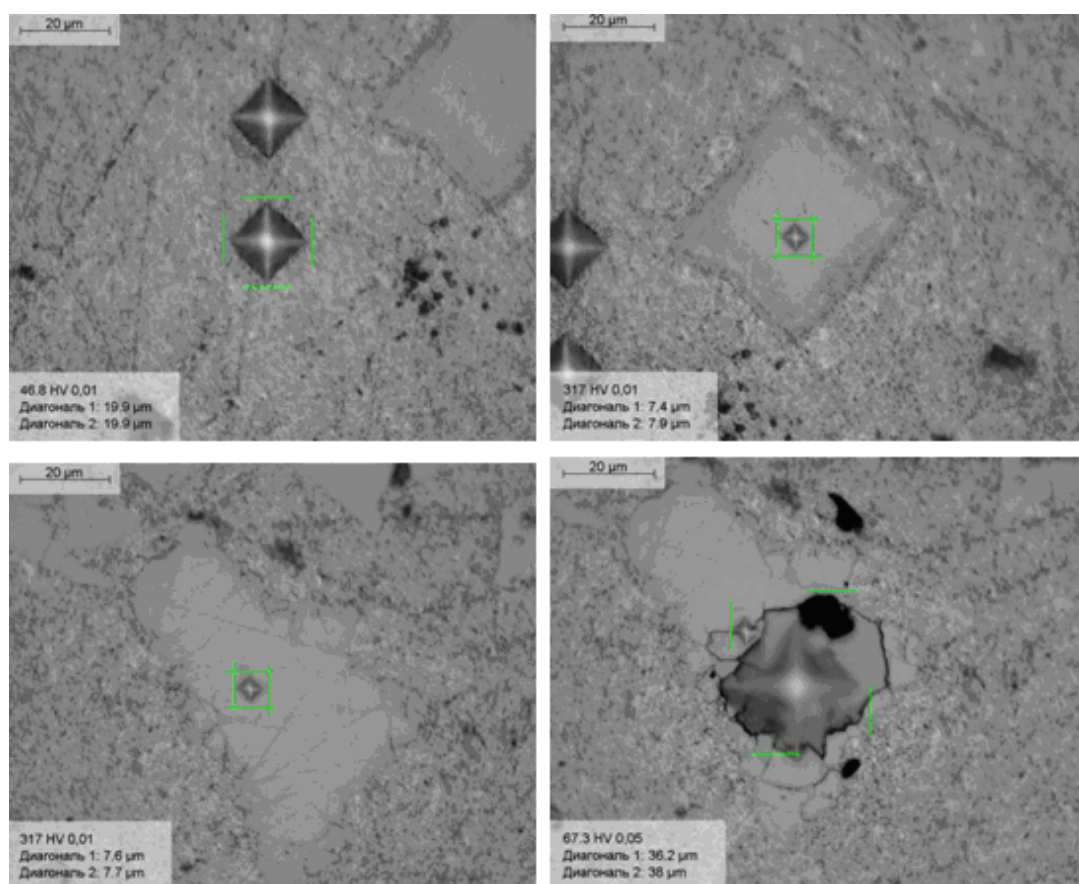


Рисунок 3.22 – Измерение микротвердости лигатуры Al-Sc с содержанием скандия 2,0 мас.%, полученной при электролизе расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃ с добавкой Sc₂O₃ при 800-820°C (без последующей переплавки)

3.2.5 Сравнительный анализ способов получения лигатур Al-Sc

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что наряду с традиционным алюмотермическим получением лигатур Al-Sc с содержанием скандия 2 мас.% и выше представляется перспективным получение лигатур при электролизе оксидно-фторидных расплавов 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃]. Полученные в работе результаты вносят вклад в разработку новой энергоэффективной и ресурсосберегающей технологии получения лигатур Al-Sc.

В Таблице 3.4 приведено сравнение характеристик способов получения лигатур Al-Sc.

Таблица 3.4 – Сравнение способов получения лигатур Al-Sc

	Алюмотермическое восстановление [77]	Получение при электролизе расплавов KF-NaF-AlF ₃ -Sc ₂ O ₃
Необходимые реагенты	Соли KCl-NaF-AlF ₃ , алюминий; ScF ₃ (преимущественно)	Соли KF-NaF-AlF ₃ ; алюминий или Al ₂ O ₃ ; Sc ₂ O ₃ ;
Температура, °C	790-1050	800
Sc в Al, мас.%	до 5	до 2,5 на Al катоды или до 27,2 на W катоды
Извлечение Sc, %	70–90 (преимущественно)	90–92
Потребление электроэнергии	- плавление в индукционной печи; - переплавка в кристаллизаторе	- электролиз; - переплавка в кристаллизаторе
Преимущества	- простота исполнения; - высокое извлечение и содержание Sc	- высокое извлечение и содержание Sc; - относительная простота исполнения; - возможность непрерывного получения лигатуры с заданным содержанием Sc - отсутствие отходов отработанного электролита и потерь Sc с ним.
Недостатки	- необходимость регенерации флюса KCl-NaF-AlF ₃ ; - использование относительно дорогого ScF ₃	- необходимость разработки электролизера

3.2.6 Разработка основ технологии получения лигатур Al-Sc

По результатам выполненной работы были разработаны основы новой технологии получения лигатур Al-Sc.

Новая технология производства лигатур Al-Sc с содержанием скандия от 1,7 до 2,5 мас.% основывается на восстановлении жидким алюминием оксида скандия при температуре 800–820°C, который постоянно или периодически загружается в оксидно-фторидный расплав 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃], при этом увеличение извлечения и необходимое содержание скандия в сплаве достигается за счет электролитического разложения Al₂O₃, который является продуктом взаимодействия алюминия со Sc₂O₃.

Процесс осуществляют непрерывно, путем периодической замены (выгрузки) части готового сплава на чистый алюминий и периодического добавления Sc₂O₃. Восстановленный металлический скандий переходит в алюминий в виде элементарного скандия и интерметаллидных соединений. Для улучшения структуры сплава и уменьшения размеров интерметаллидных соединений рекомендуется перемешивание алюминия непосредственно в электролизере, либо в дополнительном миксере при перегреве алюминия.

Новая технология позволит снизить себестоимость лигатурного сплава Al-Sc с содержанием скандия от 1,5 до 2,5 мас.% за счет использования более дешевого оксидного сырья, отсутствия потерь скандия, отсутствия необходимости регенерации скандий-содержащих флюсов. Технология изготовления лигатурного сплава Al-Sc с содержанием скандия от 1,5 до 2,5 мас.% является импортозамещающей и востребованной на различных предприятиях, среди которых:

- АО «Алюминий МЕТАЛЛУРГ РУС» (г. Белая Калитва);
- ОАО «Самарский металлургический завод - Алкоа»;
- ОАО «Каменск-Уральский металлургический завод»;
- ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА».

Использование расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃] позволяет проводить процесс получения лигатуры при 800–820 °С, что снижает энергозатраты в сравнении с существующими способами производства лигатуры при 910–1000 °С. Растворимость Al₂O₃ и Sc₂O₃ в этом солевом расплаве при данной температуре достигает 6,7 и 8,2 мас.% (Таблица 2.1). Максимальная суммарная концентрация Al₂O₃ и Sc₂O₃ в

расплаве достигает 7,2 мас.% [81]. Этого достаточно для ведения стабильного процесса электролиза оксида алюминия.

Наплавление солевого расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃] и алюминия, восстановление Sc₂O₃, электролитическое разложение образовавшегося Al₂O₃, получение лигатуры Al-Sc с содержанием скандия от 1,7 до 2,5 мас.% производится в специально сконструированной экспериментальной установке, аппаратурно-функциональная схема которой представлена на Рисунке 3.23. Расплав и лигатура Al-Sc находятся в графитовом тигле, который, в свою очередь, размещается в охранным тигле.

Периодически, в среднем через каждые 40-60 мин, осуществляется замена половины готовой лигатуры Al-Sc чистым алюминием. Отобранный объем лигатуры Al-Sc при помощи вакуум-ковша перемещается в дополнительную индукционную печь, где поддерживается необходимая температура (910 °С). Там же происходит накопление лигатуры и, по необходимости, корректировка ее состава. В случае необходимости корректировка состава лигатуры производится путем введения чистого алюминия или лигатуры с большим содержанием скандия. Разливка готовой лигатуры Al-Sc с содержанием скандия от 1,7 до 2,5 мас.% осуществляется в металлические водоохлаждаемые изложницы.

Периодически в ходе получения лигатуры Al-Sc с содержанием скандия от 1,7 до 2,5 мас.% осуществляется отбор проб расплава и алюминия для проведения элементного анализа. Промежуточный анализ состава позволяет контролировать процесс восстановления Sc₂O₃ и образования лигатуры Al-Sc с необходимым содержанием скандия.

Основным элементом установки (Рисунок 3.23) является шахтная печь, например, СШОЛ 80/12 производства ООО «Технотерм» г. Истра-2. На корпус шахтной печи крепятся остальные конструкционные элементы. На верхней поверхности корпуса печи устанавливается устройство подачи (дозатор) Sc₂O₃. Дозатор обеспечивает периодический или непрерывный ввод Sc₂O₃ в расплав за счет шнекового механизма с возможностью управления АСУТП. Отмеряемое количество Sc₂O₃ поступает в тигель, находящийся в зоне нагрева печи, через соответствующую воронку. Готовая лигатура с заданным содержанием скандия из миксера поступает в кристаллизатор, представляющий собой стальную водоохлаждаемую изложницу. Относительно высокая

скорость кристаллизации лигатуры Al-Sc обеспечивает сохранение равномерной структуры.

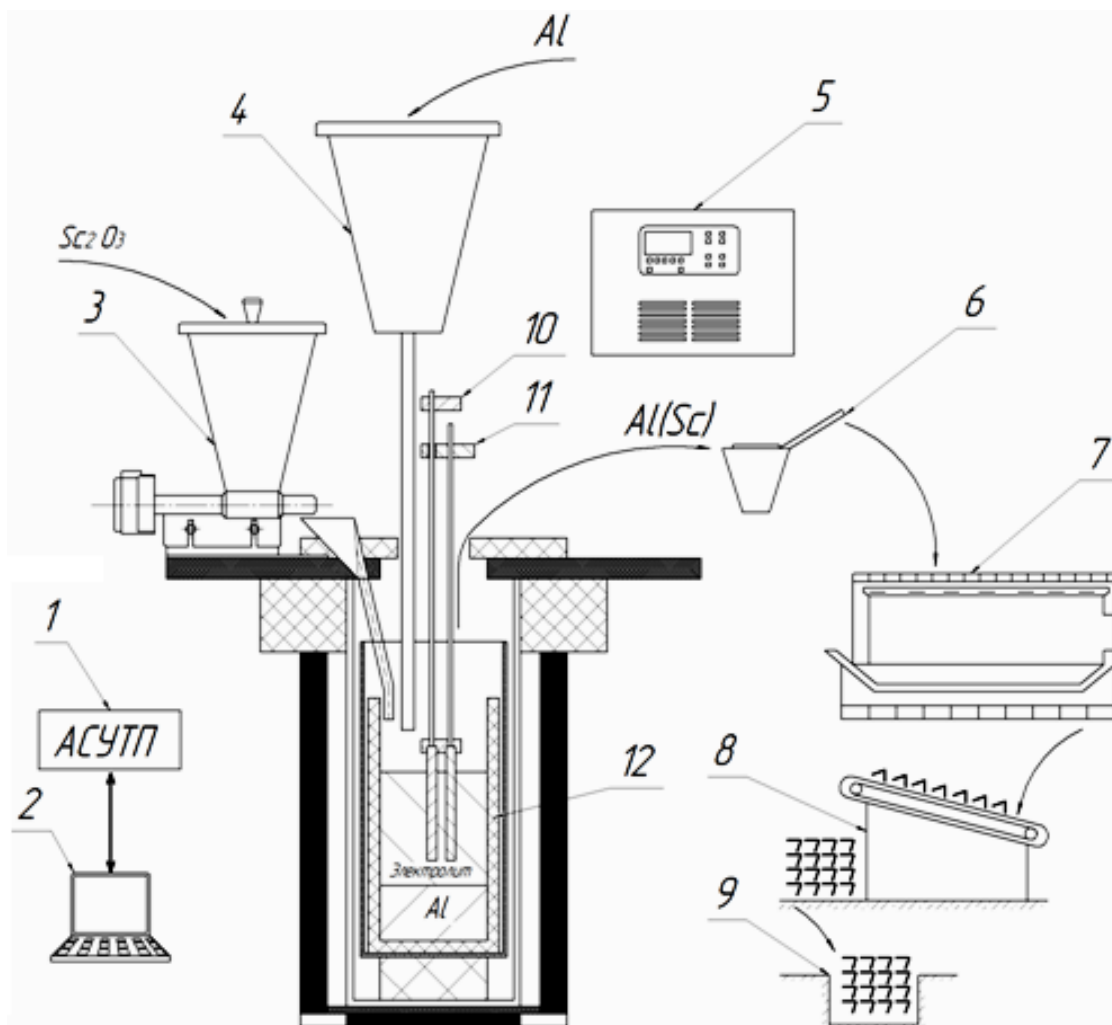


Рисунок 3.23 – Аппаратурно-функциональная схема экспериментальной установки для получения лигатуры Al-Sc

1 – АСУТП; 2 – ПК для сбора, обработки и хранения данных; 3 – дозатор Sc₂O₃; 4 – приемный бункер алюминия; 5 – источник постоянного тока; 6 – вакуум-ковш; 7 – миксер; 8 – узел кристаллизации лигатуры; 9 – склад готовой продукции; 10 – шина токоподвода к аноду; 11 – флянец катодный; 12 – тигель графитовый.

Технологическая схема получения лигатуры Al-Sc с содержанием скандия от 1,7 до 2,5 мас.% представлена на Рисунке 3.24. Технологический процесс получения лигатуры включает в себя следующие основные операции:

- Сборка и сушка электролизера. После сборки и установки тиглей электролизера в шахтной печи СШОЛ 80/12 рекомендуется их сушка от остаточной влаги при 200 °С в течение 12 ч.
- Наплавление алюминия и электролита. Наплавление электролита 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃] и алюминия проводят в шахтной печи СШОЛ 80/12. Тигель объемом 4 л заполняют солевой смесью (KF*HF, NaF, AlF₃) в заданном соотношении масс компонентов и постепенно нагревают до температуры 800–820 °С за 12 часов. После плавления электролита в тигель загружают алюминий, соотношение масс алюминия и электролита от 1 : 1 до 1 : 0,7.
- Очистительный электролиз электролита. Очистительный электролиз электролита проводят до появления анодного эффекта или до существенного прироста напряжения между анодом и катодом. При этом солевой расплав обедняется по оксиду. Процесс проводят при катодной плотности тока 0,5–0,6 А/см² и температуре 800–820 °С.
- Загрузка Sc₂O₃. В тигель с расплавом электролита и алюминия вводится Sc₂O₃ в количестве 3-4 мас.% от массы расплава. После введения оксида в расплав система выдерживается без тока в течение 40 мин при температуре 800–820 °С.
- Электролиз. Электролиз расплава 1.5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃] проводят при катодной плотности тока 0,5–0,75 А/см² и температуре 800–820 °С. При электролизе происходит восстановление на катоде алюминия из образующегося Al₂O₃.
- Отбор проб на анализ. Перед выгрузкой лигатуры Al-Sc отбирают пробы расплава и алюминия для выполнения элементного экспресс-анализа. При необходимости выполняется дополнительная загрузка Sc₂O₃ и электролиз расплава.
- Выгрузка лигатуры Al-Sc. По достижении необходимого содержания скандия в лигатуре Al-Sc проводят его частичную выгрузку. Рекомендуемая выгрузка – половина общей массы лигатуры. Лигатуру Al-Sc при помощи вакуум-ковша выгружают в миксер, где она накапливается и выдерживается при температуре 910 °С до начала процесса разлива.

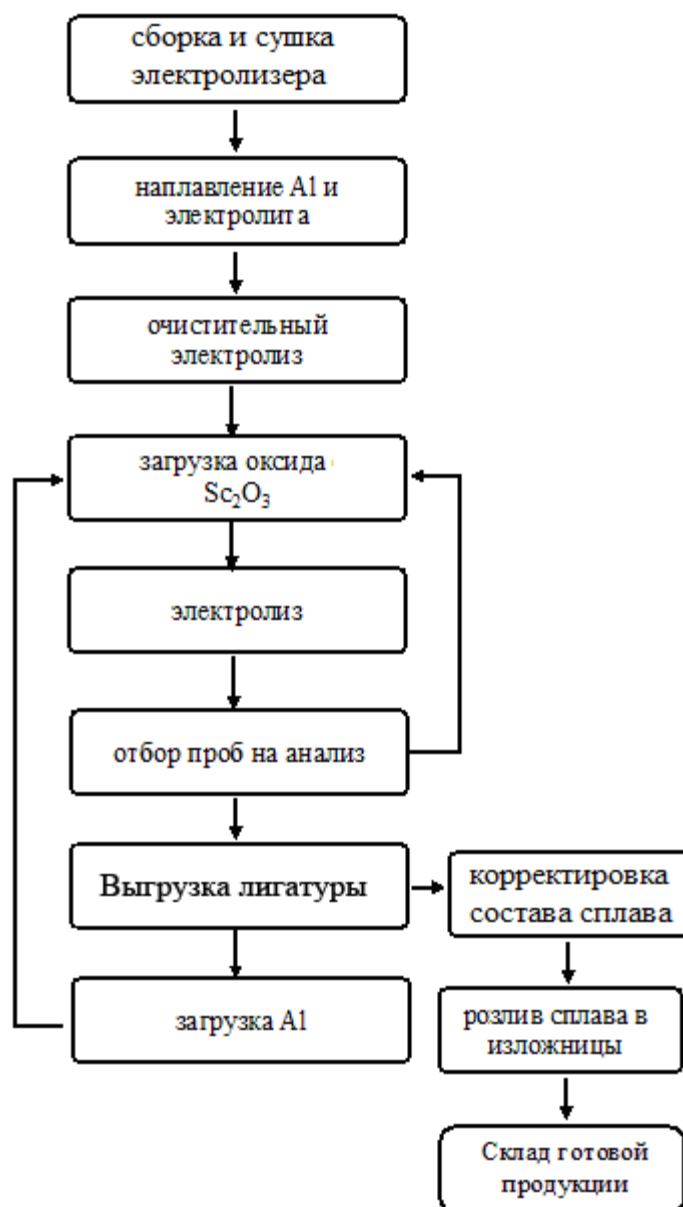


Рисунок 3.24 - Технологическая схема получения лигатуры Al-Sc с содержанием скандия от 1,5 до 2,5 мас.%

- **Корректировка состава лигатуры.** Если итоговое содержание скандия в находящейся в миксере жидкой лигатуре выше или ниже требуемого, производится корректировка ее состава путем введения в нее алюминия или лигатуры Al-Sc с корректирующим содержанием скандия (например, с 1,0 или 2,5 мас.% скандия).
- **Розлив лигатуры в изложницы.** Разливку лигатуры осуществляют в металлические водоохлаждаемые изложницы. Полученные слитки транспортируют на склад готовой продукции.

- Загрузка алюминия. Чистый алюминий загружается в электролизер из бункера с алюминием. После загрузки система выдерживается в течение 30-60 мин для установления рабочей температуры процесса (800-820 °С).

Для наработки необходимого количества лигатуры Al-Sc с содержанием скандия от 1,5 до 2,5 мас.% производится повторение операций, начиная с пункта загрузки Sc₂O₃.

3.2.7 Оценка эффективности технологии получения лигатур Al-Sc

Полученные результаты позволяют с уверенностью прогнозировать успешную реализацию технологии при масштабировании. Более того, ее реализация позволит производителю алюминия и изделий на его основе стать лидером динамично развивающегося рынка высокотехнологичных скандийсодержащих продуктов, увеличить объемы и расширить области применения сплавов Al-Sc за счет уменьшения стоимости.

Общий объем потребления лигатуры Al-Sc предприятиями РФ в 2015–2019 гг по разным оценкам составил от 35 до 100 тонн. Перспективы зарубежного рынка оцениваются в 65 000 тон лигатуры Al-Sc в год. Рыночная цена лигатуры марки AlSc₂ за период 2014–2015 год составляет 180-200 USD за один килограмм.

В Таблице 3.5 приведена экономическая оценка производства 100 тонн лигатуры марки AlSc₂ (ГОСТ Р 53777–2010) с учетом цен на 2020 год. Оценочная себестоимость лигатуры полученной по разработанной технологии в четыре раза меньше её рыночной стоимости.

На стадии внедрения технологии в промышленное производство необходимы затраты на:

- выбор и подготовку строительной площадки;
- проектирование участка/цеха производства лигатуры на действующем предприятии по получению алюминия;
- капитальные затраты на строительство участка/цеха;
- проектирование, изготовление и монтаж оборудования участка/цеха;
- пуско-наладочные работы и вывод на проектные показатели;

- организацию связей с поставщиками сырья;
- прочие расходы.

Если принять эти затраты равными 10 млн. USD, то окупаемость технологии оценочно наступит на третьем году ее реализации (Таблица 3.6).

Таблица 3.5– Себестоимость лигатуры марки AlSc2 при объеме производства 100 тонн

Наименование	Ед. изм.	Цена, руб.	Расход на 1 т лигатуры	Затраты на 1 т лигатуры, тыс. руб.
Сырьё:				
1. Оксид скандия	кг	75000	33,3	2497500
2. Калий фтористый (KF*HF)	кг	200	10	2000
3. Алюминий А99	кг	300	1050	315000
4. Фтористый натрий (NaF)	кг	220	2	440
5. Трифторид алюминия (AlF ₃)	кг	1000	8	8000
Итого сырье:				
Материалы:				
6. Тигель (графит)	кг	200000	0,05	10000
7. Анод (графит)	кг	200	16 кг	3200
8. Изложница	кг	150000	0,05	7500
9. Электроэнергия	кВт*ч	2,6	419	1089
10. ЗП и ЕСН				400000
11. Цеховые расходы				1200
Полная себестоимость:				3245929 (44 000 USD)

Таблица 3.6 – Финансовый профиль реализации технологии производства лигатуры марки AlSc2

№	Показатель	Ед. изм.	2020 г.	2021 г.	2022 г.
1	Объем производства лигатуры	т/год	20,0	50,0	100,0
2	Цена реализации, без НДС	USD/кг	150	150	150
3	Доход реализации от	Млн. USD	3	7,5	15
4	Затраты на производство	Млн. USD	10,88*	2,2	4,4
5	Доход реализации от	Млн. USD	-7,88	-2,58	8,02
* - учтены затраты на организацию производства.					

3.3 Выводы к главе 3

Проведены испытания по получению лигатур Al-Sc при электролизе оксидно-фторидного расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃ с добавками Sc₂O₃, а также алюминотермический синтез в представленном расплаве. Изучено влияние основных параметров (длительность синтеза, содержание Sc₂O₃ в расплаве, состав и температура расплава, катодная плотность тока) на содержание и извлечение скандия из его оксида в исследуемом расплаве.

Показано, что в условиях алюминотермического синтеза максимальное содержание скандия в полученных лигатурах Al-Sc составляет 0,94 мас.% при степени извлечения Sc в лигатуру 17 %. В то время, как электролиз исследуемых расплавов с содержанием Sc₂O₃ от 4.0 до 6.0 мас.% приводит к увеличению концентрации скандия в лигатуре до 2,5 мас.% благодаря электролитическому разложению оксидов (Al₂O₃ и Sc₂O₃), а извлечение Sc достигает 92 % в условиях непрерывного электролиза.

Полученные результаты лабораторных исследований были использованы при получении лигатур Al-Sc в укрупненном лабораторном электролизере на силу тока 100 А. В результате испытаний были получены лигатуры Al-Sc и определены условия, позволяющие контролируемо получать лигатуры с заданным содержанием скандия от 1,5 до 2,5 мас.% и извлечением скандия 90,5 %. Показанно, что микроструктура получаемых лигатур неоднородна и представляет собой раствор скандия в алюминии с включениями интерметаллидов Al₃Sc размером от 10 до 50 мкм.

На основе комплекса поляризационных измерений, лабораторного электролиза и анализа лигатур, предложена новая технология получения лигатур Al-Sc при электролизе легкоплавких оксидно-фторидных расплавов и разработана принципиальная и аппаратная схема, её реализации. Проведена оценка экономической эффективности разработанной технологии и себестоимость лигатуры, полученной электролизом расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃, которая примерно в четыре раза меньше её рыночной стоимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены закономерности электровыделения алюминия из легкоплавких расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Определено влияние материала подложки (вольфрам, стеклоуглерод), состава расплава (содержание Al_2O_3 от 0,1 мас.% до насыщения), мольное отношение $[\text{KF}+\text{NaF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$ и $1,5$ моль/моль) и температуры (670-800 °C) на кинетику электровыделения алюминия в стационарном и нестационарном режиме.

2. Показано, что наибольшее влияние на кинетику электровыделения алюминия из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ оказывает перегрев расплава над его температурой ликвидуса. В расплавах с $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,5$ увеличение температуры с 715°C до 800°C приводит к увеличению предельной плотности тока электровыделения алюминия с 0,18 до 0,58 А/см² для вольфрамового электрода, а добавка NaF увеличивает ее до 0,70 А/см² при 800 °C.

3. Проведены электролизные испытания в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при варьировании катодной плотности тока и состава расплава. Показано, что при электролизе исследуемых расплавов при катодной плотности тока выше 0,4-0,6 А/см² в зависимости от состава и температуры электролита происходит образование на катоде твердой оксидно-солевой смеси (частичная солевая пассивация катода).

4. Представлены закономерности механизма катодного процесса при электровыделении алюминия из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, включающие разряд окси-фторидных ионов с образованием восстановленного алюминия. Рассмотрены процессы, протекающие в прикатодном пространстве при электролитическом получении алюминия в легкоплавких оксидно-фторидных расплавах и сделан вывод о том, что причиной нарушения стабильного электролиза со стороны катодного процесса является изменение состава прикатодного слоя электролита, приводящее к частичной блокировке поверхности катода оксидно-солевыми твердыми осадками с включениями восстановленного алюминия.

5. Установлены закономерности электровыделения алюминия и скандия из фторидных и оксидно-фторидных расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$, $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{LiF-CaF}_2\text{-ScF}_3$. Показано, что появление в расплавах Sc_2O_3 приводит к увеличению катодных

токов и появлению на вольтамперных зависимостях дополнительных пиков совместного электровыделения алюминия и скандия при сохранении закономерностей исследуемого процесса. В расплаве $\text{LiF-CaF}_2\text{-ScF}_3$ показано, что разряд Sc на 0,44 В отрицательнее алюминия, что согласуется с термодинамическими расчетами. В стационарных условиях появление и увеличение содержания Sc_2O_3 в расплаве KF-AlF_3 до 4,9 мас.% приводит к увеличению катодного тока совместного электровыделения алюминия и скандия с 0,6 до 1,23 A/cm^2 при температуре 800 °С. Добавка 10 мас.% NaF в расплав KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,5$ моль/моль при 800°С приводит к увеличению предельных плотностей тока электровыделения алюминия и скандия с 1,23 до 1,31 A/cm^2 и к уменьшению поляризации электрода. Предельные токи совместного электровыделения Al и Sc связаны с частичной солевой пассивацией катода.

6. Проведены испытания по электроосаждению твердых осадков Al-Sc из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ в электролизере с вертикальным вольфрамовым катодом и показано, что преимущественным катодным продуктом является соединение Al_3Sc . Предложен новый подход для производства лигатур Al-Sc, включающий электровыделение алюминия и скандия из Al_2O_3 и Sc_2O_3 на твердом смачиваемом катоде при электролизе оксидно-фторидных расплавов и последующее растворение полученного катодного осадка в жидком алюминии. Оценены доли тока на восстановления алюминия и скандия при их совместном электровыделении, которые достигают 65,2 % и 14,5 %, соответственно.

7. Установлены закономерности алюмотермического синтеза лигатур Al-Sc в расплаве KF-NaF-AlF_3 с добавками Sc_2O_3 . Определено влияние основных параметров (длительность синтеза, содержание Sc_2O_3 в расплаве) на извлечение скандия из его оксида и содержание Sc в Al. Максимальное содержание скандия в полученных лигатурах Al-Sc составляет 0,94 мас.% при степени извлечения Sc в лигатуру 17 %.

8. Показано, что использование жидкого алюминиевого катода при электролизе расплава KF-NaF-AlF_3 , содержащего от 4,0 до 6,0 мас.% Sc_2O_3 , позволяет получать лигатуры с концентрацией скандия до 2,5 мас.%, благодаря электролитическому разложению оксидов Al_2O_3 и Sc_2O_3 , а степень извлечения Sc достигает 92 % в условиях непрерывного электролиза. Испытания в укрупненном лабораторном электролизере на силу тока 100 А подтвердили такую возможность.

9. На основе комплекса поляризационных измерений, лабораторного

электролиза и анализа лигатур, предложена новая технология получения лигатур Al-Sc электролизом легкоплавких оксидно-фторидных расплавов на жидкометаллическом алюминиевом катоде и разработана принципиальная и аппаратная схема её реализации. Проведена оценка экономической эффективности разработанной технологии и себестоимости лигатуры, полученной электролизом расплава 1,5 [KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃], которая примерно в четыре раза меньше её рыночной стоимости.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

T – температура, °С;

i – плотность тока, А/см²;

i_{np} – предельная плотность тока, А/см²;

i_k – катодная плотность тока, А/см²;

E vs E_{Al} – потенциал рабочего электрода относительно потенциала алюминиевого электрода сравнения, В;

[KF+NaF]/[AlF₃] – мольное отношение компонентов расплава, моль/моль;

η_t – выход по току;

η – доля тока пошедшая на восстановление того или иного металла при их совместном электровыделении;

U – напряжение, В;

ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса реакции, кДж;

τ – время, мин;

E_{pc} и $E_{pc/2}$ – потенциалы пика и полупика, В;

α – коэффициент переноса заряда;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

n – число электронов;

F – число Фарадея, Кл/моль;

D – коэффициент диффузии электроактивных частиц, см²/с;

i_{pc} – плотность тока катодного пика, А/см²;

v – скорость развертки потенциала, В/с;

C – концентрация электроактивных частиц, моль/см³;

δ – толщина диффузионного слоя, см;

ρ – плотность, г/см³;

I – ток, А

m – масса, г

k – электрохимический эквивалент, г/А·ч

U – напряжение, В

СУ – стеклоуглерод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Royset, J. Scandium in aluminium alloys/ J. Royset, N. Ryum // *International Materials Reviews*. – 2005. – V. 50. – P. 19–44.
2. Royset, J. Scandium in aluminium alloys overview: physical metallurgy, properties and applications / J. Royset // *Metallurgical Science and Technology*. – 2007. - P. 11–21.
3. Махов С.В. Современная технология получения алюминиево-скандиевой лигатуры / С.В. Махов, В.И. Москвитин // *Цветные металлы*. – 2010. – № 5. – С. 95–96.
4. Москвитин В.И. О возможности получения алюминиево-скандиевой лигатуры в алюминиевом электролизере / В.И. Москвитин, С.В. Махов // *Цветные металлы*. – 1998, – № 7, – С. 43–46.
5. Qian, Y. Preparing Al–Sc–Zr alloys in aluminum electrolysis process / Y. Qian, J. Xue, Q. Liu, J. Zhu // *Light Metals*. – 2013. – P. 1311–1314.
6. Международная заявка WO2006/079353A1. Method for the production of an aluminum-scandium master alloy / Schwellinger P. – Опубл. 03.08.2006.
7. Zaikov Yu. Lab scale synthesis of Al-Sc alloys in NaF-AlF₃-Al₂O₃-Sc₂O₃ melt / Yu. Zaikov, O. Tkacheva, A. Suzdaltsev, A. Kataev, Yu. Shtefanyuk, V. Pingin, D. Vinogradov // *Advanced Materials Research*. – 2015. – V. 1088. – P. 213–216.
8. Yang, Sh. Preparation of Al-Sc alloys by molten salts electrolysis / Sh. Yang, B. Gao, Zh. Wang, Zh. Shi, Y. Ban, H. Kan, X. Cao, Zh. Qiu // *Innovations in Metallurgy (TMS Annual Meeting)*. – 2007. – P. 54–57.
9. Liu, Q. Preparing aluminium-scandium inter-alloys during reduction process in KF-AlF₃-Sc₂O₃ melts / Q. Liu, J. Xue, J. Zhu, Ch. Guan // *Light metals*. – 2012. – P. 685-689.
10. Liu, Q. Processing Al-Sc alloys at liquid aluminum cathode in KF-AlF₃ molten salt / Q. Liu, J. Xue, J. Zhu, Y. Qian, L. Feng // *ECS Transactions*. – 2012. – V. 50 – № 11. – P. 483–489.
11. Harata M. Electrochemical production of Al-Sc alloy in CaCl₂-Sc₂O₃ molten salt / M. Harata, K. Yasuda, H. Yakushiji, T.H. Okabe // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 474. – P. 124–130.
12. Castrillejo, Y. Electrochemical formation of Sc-Al intermetallic compounds in the eutectic LiCl-KCl. Determination of thermodynamic properties / Y. Castrillejo, A. Vega, M. Vega, P. Hernandez, J.A. Rodriguez, E. Barrado // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 118. – P. 58–66.

13. Овсянников Б.В. Получение алюминий-скандиевых сплавов методом инъекции технологических порошков в расплав / Б.В. Овсянников, С.П. Яценко, П.А. Варченя, В.М. Скачков // *Технология металлов*. – 2011. – № 5. – С. 23–29.
14. Yang, J. New opportunities for aluminum electrolysis with metal anodes in a low temperature electrolyte system / J. Yang, J.N. Hryn, B.R. Davis, A. Roy, G.K. Krumdick, J.A. Pomykala Jr. // *Light Metals*. – 2004. – P. 321–326.
15. Apisarov A. Liquidus temperatures of cryolite melts with low cryolite ratio / A. Apisarov, A. Dedyukhin, E. Nikolaeva, P. Tin'ghaev, O. Tkacheva, A. Redkin, Y. Zaikov // *Light Metals*. – 2010. – P. 395–398.
16. Tkacheva O. Novel molten salts media for production of functional materials / O. Tkacheva, A. Redkin, A. Kataev, A. Rudenko, A. Dedyukhin, Y. Zaikov // *MATEC Web of Conferences SMAE-2016*. – 2016. –P. 06044.
17. Liu, D. Electrochemical behavior of graphite in KF–AlF₃-based melt with low cryolite ratio / D. Liu, Zh. Yang, W. Li // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2010. – V. 157(7). – P. D417–D421.
18. Liu D. Cathodic behavior of graphite in KF-AlF₃-based melts with various cryolite ratios / D. Liu, Zh. Yang, W. Li, S. Wang, Sh. Wang // *J. Solid State Electrochem.* – 2011. – № 15, – P. 615–621.
19. Pershin P. Synthesis of silumins in KF-AlF₃-SiO₂ melt / P. Pershin, A. Suzdaltsev, Yu. Zaikov // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2016. – V.163(5). –P. D167–D170.
20. Liu D. Electrochemical intercalation of potassium into graphite in KF melt / D. Liu, Zh. Yang, W. Li, Sh. Qiu, Y. Luo // *Electrochimica Acta*. – 2010, – V. 55. – P. 1013–1018.
21. Nekrasov V.N. Theoretical and experimental study of anode process on carbon in KF-AlF₃-Al₂O₃ melts / V.N. Nekrasov, A.V. Suzdaltsev, O.V. Limanovskaya, A.P. Khramov, Yu.P. Zaikov // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V.75. – P. 296–304.
22. Padamata, S.K. Electrode processes in the KF-AlF₃-Al₂O₃ melt / S.K. Padamata, A. Yasinskiy, P. Polyakov // *New Journal of Chemistry*. – 2020. –V. 44(13), – P. 5152–5164.
23. Nikolaev A.Yu. Cathode process in the KF-AlF₃-Al₂O₃ melts / A.Yu. Nikolaev, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2019. – V. 166(15). – P. D784–D791.
24. Helle S. Ball-Milled Cu-Al Based Material as Inert Anode for Aluminum Production in KF-AlF₃ Low-Temperature Electrolyte / S. Helle, B. Brodu, B. Davis, D. Guay, L. Roue //

TMS Annual Meeting & Exhibition. Feb. 14-18. Washington State Convention Center, Seattle, WA, USA. – 2010. – P.935–938.

25. Tkacheva, O. Operating parameters of aluminum electrolysis in a KF-AlF_3 based electrolyte / O. Tkacheva, J. Hryn, J. Spangenberg, B. Davis, T. Alcorn // *Light Metals*. – 2012. – P. 675–680.

26. Dedyukhin, A. Alumina solubility and electrical conductivity in potassium cryolites with low CR / A. Dedyukhin, A. Apisarov, O. Tkacheva, Yu. Zaikov, A. Redkin // In “*Molten Salts and Ionic liquids: Never the twain?*” Ed. by M. Gaune-Escard and K. Seddon. John Wiley & Sons. Inc. – 2010. – P. 75–84.

27. Kovrov V.A. Studies on the oxidation rate of metallic inert anodes by measuring the oxygen evolved in low-temperature aluminium electrolysis / V.A. Kovrov, A.P. Khramov, Yu.P. Zaikov, V.N. Nekrasov, Ananyev M.V. // *J. Appl. Electrochem.* – 2011. –V. 41. – № 11. – P. 1301–1309.

28. Pawlek R.P. Electrode Technology for Aluminum Production / R.P. Pawlek // In *Essential Readings in Light Metals*. – V.4. 10.1002/9781118647745. – Ch.157.

29. Лайнер Ю.А. Разработка и синтез инертных анодов для алюминиевой промышленности / Ю.А. Лайнер, Н.П. Лякишев, М.И. Алымов, В.И. Калита, Е.А. Левашов, Б.Р. Сенатулин // *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*. – 2005. –№ 3. – С. 50–59.

30. Катаев А.А. Смачивание низкоплавким криолитом и жидким алюминием боридных катодных покрытий / А.А. Катаев, К.Р. Каримов, Я.Б. Чернов, Н.П. Кулик и др. // *Расплавы*. – 2009. – № 6. – С. 62–68.

31. Galasiu I. Inert Anodes for Aluminium Electrolysis / I. Galasiu, R. Galasiu, J. Thonstad. – 1-st ed. – Dusseldorf, Germany: Aluminium-Verlag, 2007. – 207 p.

32. Ковров В.А. Анодное поведение композита $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ при низкотемпературном электролизе алюминия/ В.А. Ковров, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков, В.М. Чумарев, Е.Н. Селиванов // *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*. – 2013. – № 6. – С. 3–8.

33. Thonstad J. Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Heroult Process. / J. Thonstad, P. Fellner, G.M. Haarberg, J. Hives, H. Kvande, A. Sterten. – 3 ed. – Dusseldorf, Germany: Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, 2001. – 354 p.

34. Fellner P. Cathodic overvoltage and the contents of sodium and lithium in molten aluminium during electrolysis of cryolite-based melts / P. Fellner, M. Hives, M. Korenko, J. Thonstad // *Electrochimica Acta*. – 2001. – 46. – P. 2379–2384.
35. Ситтиг М. Натрий, его производство, свойства и применение / М. Ситтиг. – пер. с англ. – М., 1961.
36. Turkdogan E.T. Physical Chemistry of High Temperature Technology / E.T. Turkdogan 1-st ed. – New York: Academic Press, 1980. – 447 p.
37. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1.
38. Никольский Б.П. Справочник химика / Ред. Б.П. Никольский и др. – 3-е изд., испр. Л.: Химия, 1971, – Т. 2, 1168 с.
39. Apisarov A. Liquidus Temperatures of Cryolite Melts With Low Cryolite Ratio / A. Apisarov, A. Dedyukhin, E. Nikolaeva, P. Tinghaev, O. Tkacheva, A. Redkin, Yu. Zaikov // *Metallurgical and material Transaction B*. – 2011. -V.42. - P. 236–242.
40. Cassayre L. Properties of Low-temperature Melting Electrolytes for the Aluminum Electrolysis Process: A Review / L. Cassayre, P. Palau, P. Chamelot, L. Massot // *J. Chem. Eng. Data*. – 2010. – 55. – P. 4549–4560.
41. Danielik V. Phase equilibria in the system $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / V. Danielik // *Chemical Papers*. – 2005. – 59(2). – P. 81–84.
42. Дедюхин А.Е. Растворимость Al_2O_3 в расплавленной системе KF-NaF-AlF_3 / А.Е. Дедюхин, А.П. Аписаров, О.Ю. Ткачева // *Расплавы*. – 2009. – № 2. – С. 23–28.
43. Дедюхин А.Е. Легкоплавкие электролиты на основе системы KF-NaF-AlF_3 для получения алюминия: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.03/ Зайков Юрий Павлович. – Екатеринбург, 2009
44. 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. H5315–H5321.
45. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений / И.Г. Рысс. – М.: Госхимиздат. 1956. – 719 с.
46. 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. Ostvold, B. Gilbert // *J. Phys. Chem. B*. – 1997. – 101. – P. 9447–9457.

47. Zhang Y. Modeling the dependence of alumina solubility on temperature and melt composition in cryolite-based melts / Y. Zhang, R. Rapp // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2004. – 35. – P. 509–515.
48. Суздальцев А.В. Алюминиевый электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700–960°C. / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков // *Электрохимия*. – 2012. – 48. – С. 1264–1271.
49. Степанов В.П. Межфазные явления в ионных солевых расплавах / В.П. Степанов. – Екатеринбург: Наука, 1993. – 315 с.
50. Hryn, J. Initial 1000A aluminum electrolysis testing in potassium cryolite-based electrolyte / J. Hryn, O. Tkacheva, J. Spangenberg // *TMS 2013, Annual Meeting and Exhibition*. – 2013. – P. 1289–1294.
51. Danielik V. Phase diagram of the system NaF–KF–AlF₃ / V. Danielik, J. Gabcova // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2004. – V. 76. – P. 763–773
52. A. Roine. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at www.outotec.com/HSC
53. Bard A.J. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* / A.J. Bard, L.R. Faulkner. – 2-nd ed. – New York: John Wiley & Sons, 2001. – 833 с.
54. Scholz F. *Electroanalytical Methods* / F. Scholz. – 2-nd ed. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- 55- Dedyukhin, A.E. Density and molar volume of KF-NaF-AlF₃ Melts with Al₂O₃ and CaF₂ additions / A.E. Dedyukhin, A.A. Kataev, A.A. Redkin, Y.P. Zaikov // *ECS Transactions*. – 2014. – 64(4). – P. 151–159.
- 56- Vaskova Z. Density of Low-Temperature KF-AlF₃ Aluminum Baths with Al₂O₃ and AlPO₄ Additives / Z. Vaskova, M. Kontrik, J. Mlynarikova, M. Boca // *Met. & Mat. Trans. B*. – 2015. – 46. – P. 485–493.
57. Vorob'ov A.S. Binding Energies in the Molten M–Al–Zr–O–F Systems (M = Li, Na, K) / A.S. Vorob'ov, A.V. Suzdaltsev, A.E. Galashev // *Rus. Metallurgy (Metally)*. – 2019. – 8. – P. 781–786.
58. 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. Bertaud, S. Bouvet // *Journal of Molar Structure*. – 1996. – V. 368. – P. 67–80.

59. Храмов А.П. Современные представления о составе оксифторидных комплексов алюминия и схемах их перестройки при электролизе криолит-глиноземных расплавов / А.П. Храмов, Н.И. Шуров // Расплавы. – 2014. – № 1. – С. 3–19.
60. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник / Зиновьев В.Е. – М.: Металлургия, 1989.
61. Шурик А.Г. Технологические особенности изготовления деталей тепловых узлов из УУКМ / А.Г. Шурик, В.М. Бушуев // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. – 2013. – № 34.
62. Ткачева О.Ю. Низкотемпературный электролиз глинозема во фторидных расплавах: дис. ... д-ра хим. наук: 05.17.03/ – Екатеринбург, 2013.
63. Gunnarsson G. Aluminum electrolysis with multiple vertical non-consumable electrodes in a low temperature electrolyte / G. Gunnarsson, G. Oskarsdottir, S. Frostason, J.H. Magnusson // TMS Light metals. – 2019. – P. 803–810.
64. Tian Y. Preparation of Al-Sc alloy in chloride system with molten salt electrolysis / Y. Tian, B. Sun, Yu. Zhai // Transactions of Nonferrous Met. Soc. China. – 1998. – V. 8. – P. 626–631.
65. Tian Y. Measurements on physicochemical properties of NaCl-KCl-ScCl₃ system for manufacture of Al-Sc alloy by molten salt electrolysis / Y. Tian, B. Sun, Yu. Zhai // J. Mater. Sci. and Technology. – 1999. – V.15. – P.155–158.
66. Shubin A.B. Thin scandium layer on solid aluminum: Thermodynamic Investigation / A.B. Shubin, K.Y. Shunyaev, L.F. Yamshchikov // Defect and Diffusion Forum 211. – 2011. – P. 312–315.
67. Стангрит Ю.П. Кинетика электрохимического восстановления скандия в расплавленных хлоридах щелочных металлов / Ю.П. Стангрит, В.П. Юркинский // Журнал прикладной химии. – 1999, – 72, – С. 1655–1658.
68. Kononov A. Electrorefining in molten salts - an effective method of high purity tantalum, hafnium and scandium metal production / A. Kononov, S. Kuznetsov, E. Polyakov // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – 218. – P. 173–176.
69. Sun B. Reduction mechanism of Sc³⁺ ion on Ag electrode in fluoride salt melt / B. Sun, Yu. Zhai, Ya Tian., Ya. Zhao // The Chinese Journal of Nonferrous Metals. – 1997. –7. – P. 35–37.

70. Guo R. Preparation of Al-Sc alloy by LiF-ScF₃-ScCl₃ molten salt electrolysis / R. Guo, X. Zhai, T. Zhang // *Materials Science Forum*. – 2011, – 675–677, – P. 1125–1128.
71. Odegard R. Kinetics of aluminium deposition from aluminium chloride-alkali chloride melts / R. Odegard, A. Bjorgum, A. Sterten, J. Thonstad, R. Tunold // *Electrochimica Acta*. – 1982. – 27. – P. 1595–1598.
72. 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.
73. 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. – 111. – P. 1529–1559.
74. Zhang Na. Recovery of scandium from bauxite residue—red mud: a review / Na Zhang, Hong-Xu Li, Xiao-Ming Liu // *Rare Met*. – 2016. – 35(12). – P. 887–900.
75. Suzdaltsev A.V. Modern ways for obtaining Al-Sc master alloys: A review / A.V. Suzdaltsev, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov // *Tsvetnye Metally*. – 2018. – № 1. – P. 69–73.
76. 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. – V. 2018(2). – P. 133–138.
77. Напалков В.И. Легирование и модифицирование магния и алюминия / В.И. Напалков, С.В. Махов. – М.: МИСИС, – 2002. – 376 с.
78. Lu G. Preparation of Al-Sc master alloy by aluminothermy in $n\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ molten salt / G. Lu, Xu. Liu // *The Chinese J Nonferrous Metals*. – 1999. – 9. – P. 171–174.
79. Gan, P.Y. Preparation of Al-Sc alloys by aluminum thermite reaction in NaF-NaCl-KCl melt / P.Y. Gan, J.F. Zhang, D.M. Liu, Y.B. Xie, H.H. Zhan, C. Liu // *Chinese Rare Earths*. 1 January 2017. – 2017. – V. 38. – Issue 1. – P. 49–54.
80. Tian Zh. Solubility of Sc₂O₃ in Na₃AlF₆-K₃AlF₆ melts / Zh. Tian, X. Hu, Ya. Lai, Sh. Yang, Sh. Ye, J. Li. // *International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*. – 2015. – P. 105–112.

81. Rudenko, A.V. Co-solubility of aluminium and scandium oxides in molten sodium cryolite / A.V. Rudenko, A.A. Kataev., I.D. Zakiryanova, O. Tkacheva // *Tsvetnye Metally*. – 2017. – Issue 11. – P. 22–26.
82. Yang S. Solubility of Sc_2O_3 in $n\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts / S. Yang, Q. Li, S.Q. Gu // *Chinese Journal of Rare Metals*. – 2003. – 27(3). – P. 418–420.
83. Apisarov A.P. Physicochemical properties of KF-NaF-AlF_3 molten electrolytes/ A.P. Apisarov, A.E. Dedyukhin, A.A. Redkin, O.Yu. Tkacheva, Yu.P. Zaikov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2010. – V. 46. – P. 633–639.
84. Руденко А.В. Совместная растворимость оксидов алюминия и скандия в расплаве натриевого криолита / А.В. Руденко, А.А. Катаев, И.Д. Закирьянова, О.Ю. Ткачева // *Цветные металлы*. – 2017. – № 11. – С. 22–26.
85. Yang K. Effects of Electrolytic Parameters on the Preparation of Al–Sc Master Alloy in $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ Melt / K.Yang, Zh. Tian, X. Hu, Y. Lai, J. Li // *10th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*. –2019. –P. 321–327.
86. Руденко А.В. Влияние Sc_2O_3 на физико-химические свойства легкоплавких криолитовых расплавов KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 / А.В. Руденко, О.Ю. Ткачева, А.А. Катаев, А.А. Редькин, Ю.П. Зайков // *Электрохимия*. – 2018. – Т.54. – № 9. – С. 786–793.
87. Murray J. L. The Al–Sc (aluminum–scandium) system / J. L. Murray // *J. Phase Equilib.* – 1998. – 19. – P. 380–384.
88. Николаев А.Ю. Электровыделение алюминия и скандия из фторидных и оксидно-фторидных расплавов / А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // *Бутлеровские сообщения*. – 2018. – Т. 56. – № 10. – С. 75–83.
89. Nikolaev A.Yu., Electrowinning of aluminium and scandium from $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ melts for the synthesis of Al-Sc master alloys / A.Yu. Nikolaev, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2019. – V. 166(8). – P. D252–D257.
90. Николаев А.Ю. Новый способ синтеза лигатур Al-Sc в оксидно-фторидных и фторидных расплавах / А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2020. – № 2. – С. 155–165.
91. Apisarov A. Reduction of the operating temperature of aluminium electrolysis: Low temperature electrolyte / A. Apisarov, J. Barreiro, A. Dedyukhin, L. Galan, A. Redkin, O. Tkacheva, Y. Zaikov // *TMS Light metals*. –2012. – P. 783–786.

92. Yang J. Alumina solubility in KF-AlF₃-based low-temperature electrolyte system / J. Yang, D. Graczyk, C. Wunsch, J. N. Hryn // TMS Light Metals. – 2007. – P. 537–541.
93. Cacciamani G. Thermodynamic measurements and assessment of the Al–Sc system / G. Cacciamani, P. Riani, G. Borzone, et al. // Intermetallics. – 1999. – V.7. – P. 101–108.
94. Pyagai, I. Formation enthalpies of aluminides in the Al–Sc systems / I. N. Pyagai, A.V. Vakhobov // Izv. AN SSSR. Metally. – 1990. – No. 5. – P. 55–56.
95. Махов С.В. Основы кинетики алюминотермического восстановления скандия из хлоридно-фторскандиатных расплавов / С.В. Махов, В.И. Москвитин // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 1998. – № 2. – С. 13–16.
96. 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.
97. Скачков В.М. Инжекция технологических порошков, содержащих скандий, в алюминиевые сплавы / В.М. Скачков, П.А. Варченя, Б.В. Овсянников, С.П. Яценко // Цветные металлы. – 2013. – № 12. – С. 81–86.
98. Яценко С.П. Получение лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей. V. Инжекция технологических порошков в жидкий алюминий / С.П. Яценко, В.М. Скачков, А.С. Яценко // Расплавы. – 2011. – № 4. – С. 41–46.
99. Патент 2507291 РФ. Способ получения лигатуры алюминий-скандий / Шубин А.Б., Шуняев К.Ю. // Оpubл. 20.02.2014.
100. Патент 2426807 РФ. Способ получения алюминиево-скандиевой лигатуры для сплавов на основе алюминия / Горохов Д.С., Попонин Н.А., Кукушкин Ю.М., Казанцев В.П., Рычков В.Н. // Оpubл. 27.03.2011.
101. Патент 2599312 РФ. Электролитический способ непрерывного получения алюминиевого сплава со скандием / Зайков Ю.П., Суздальцев А.В., Николаев А.Ю., Ткачева О.Ю., Виноградов Д.А., Пингин В.В., Штефанюк Ю.М., Манн В.Х. // Оpubл. 10.10.2016.
102. ГОСТ Р 53777-2010 Лигатуры алюминиевые. ТУ. CEN Standard EN AM-94004.
103. Shtefanyuk Yu. Production of Al-Sc alloy by electrolysis of cryolite-scandium oxide melts / Yu. Shtefanyuk, V. Mann, V. Pingin, D. Vinogradov, Yu. Zaikov, O. Tkacheva, A. Nikolaev, A. Suzdaltsev // Light Metals. – 2015. – P. 589–593.

104. Николаев А.Ю. Электролиз алюминия в расплавах и суспензиях KF-AlF₃-Al₂O₃ / А.Ю. Николаев, А.С. Ясинский, А.В. Суздальцев, П.В. Поляков, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2017. – № 3. – С. 205-213.
105. Международная заявка WO2016/171584A1. Способ получения лигатуры алюминий-скандий / Манн В.Х., Пингин В.В., Виноградов Д.А., Штефанюк Ю.М., Зайков Ю.П., Суздальцев А.В., Николаев А.Ю., Ткачева О.Ю. // Оpubл. 27.10.2016.
106. Николаев А.Ю. Вольтамперометрия в расплаве и суспензиях KF-AlF₃-Al₂O₃ / А.Ю. Николаев, А.С. Ясинский, А.В. Суздальцев, П.В. Поляков, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2017. – № 3. – С. 214-225.
107. 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.
108. Патент 2593246С1 РФ. Способ получения лигатуры алюминий-скандий / Манн В.Х., Пингин В.В., Виноградов Д.А., Штефанюк Ю.М., Зайков Ю.П., Суздальцев А.В., Николаев А.Ю., Ткачева О.Ю. // – Заявл. 22.04.2015. – Оpubл. 10.08.2016. – Бюл. №22.
109. Патент 2629418 РФ. Способ непрерывного получения алюминиевой лигатуры с 2 мас. % скандия / Зайков Ю.П., Суздальцев А.В., Николаев А.Ю., Ткачева О.Ю., Виноградов Д.А., Пингин В.В., Штефанюк Ю.М., Манн В.Х. // – Заявл. 07.09.2016. – Оpubл. 29.08.2017, – Бюл. № 25.
110. Патент 2716727 РФ. Электролитический способ получения лигатур алюминия из оксидного сырья / Суздальцев А.В., Николаев А.Ю., Филатов А.А., Першин П.С., Зайков Ю.П. // – Заявл. 16.08.2019. – Оpubл. 16.03.2020, – Бюл. № 8.
111. Tkacheva, O.Y. Influence of crystallization conditions on the structure and modifying ability of Al-Sc alloys / O.Y. Tkacheva, I.G. Brodova, P.A. Arhipov, Y.P. Zaikov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2017. – V. 58(1). – P. 67–74.