

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН**

На правах рукописи

СУЗДАЛЬЦЕВ АНДРЕЙ ВИКТОРОВИЧ

**ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО
ЛИГАТУР В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $KF-AlF_3-Al_2O_3$**

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:
доктор химических наук, профессор
ЗАЙКОВ ЮРИЙ ПАВЛОВИЧ

Екатеринбург

2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Список обозначений и сокращений	5
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ В РАСПЛАВАХ KF-(NaF)-AlF₃-Al₂O₃	18
§1.1 Электроды сравнения для измерений во фторидных расплавах	18
§1.2 Выбор электродов сравнения для измерений	27
§1.3 Термодинамический анализ	28
§1.4 Методика потенциометрических измерений	30
1.4.1 Изготовление алюминиевого электрода	33
1.4.2 Изготовление газовых электродов	34
§1.5 Поведение электродов сравнения в оксидно-фторидных расплавах	35
1.5.1 Алюминиевый электрод с вольфрамовым потенциалосъемником	35
1.5.2 Алюминиевый электрод с алюминиевым потенциалосъемником	38
1.5.3 Газовый CO/CO ₂ электрод	44
§1.6 Заключение к главе 1	52
ГЛАВА 2. АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ KF-AlF₃-Al₂O₃	53
§ 2.1 Анодные процессы в оксидно-фторидных расплавах	54
§ 2.2 Методика изучения анодных процессов	60
§ 2.3 Стационарная анодная поляризация углеродных анодов	65
2.3.1 Вид поляризационных зависимостей	65
2.3.2 Анодное перенапряжение на углеродных анодах	66
§ 2.4 Хронопотенциометрия на стеклоуглероде	73
2.4.1 Вид хронопотенциограмм	74
2.4.2 Влияние условий поляризации на хронопотенциометрические отклики	77
2.4.3 Межфазная емкость стеклоуглеродного анода	80
§ 2.5 Хроновольтамперометрия на стеклоуглероде	83
§ 2.6 Разработка модельного описания анодного процесса на углероде	85
2.6.1 Ионный состав расплавов KF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃	86
2.6.2 Механизм анодного процесса на углероде в расплавах KF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃	86

§ 2.7 Анодные процессы на кислородвыделяющих анодах	97
2.7.1 Стационарная поляризация платины	97
2.7.2 Хроновольтамперометрия на платине	101
2.7.3 Хронопотенциометрия на платине	104
2.7.4 Электролиз расплава с использованием платинового анода	106
2.7.5 Хроновольтамперометрия на золоте	107
§ 2.8 Разработка модельного описания анодного процесса на платине	110
§ 2.9 Заключение к главе 2	115
ГЛАВА 3. КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	117
§ 3.1 Катодные процессы в алюминийсодержащих оксидно-фторидных расплавах	120
§ 3.2 Методика изучения катодных процессов	124
§ 3.3 Стационарная катодная поляризация	127
§ 3.4 Нестационарный катодный процесс в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	135
§ 3.5 Электролиз расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	145
§ 3.6 Механизм катодного процесса в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	148
§ 3.7 Заключение к главе 3	151
ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР АЛЮМИНИЯ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	152
§ 4.1 Методики проведения экспериментов	157
§ 4.2 Анализ данных о растворении оксидов в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	158
§ 4.3 Кинетика электровосстановления алюминия и легирующего элемента из расплава KF-AlF_3	172
4.3.1 Термодинамическая оценка напряжения разложения оксидов	173
4.3.2 Электровосстановление алюминия из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	174
4.3.3 Катодные процессы в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$	175
4.3.4 Катодные процессы в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	178
4.3.5 Катодные процессы в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	182
4.3.6 Катодные процессы в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	185
4.3.7 Параметры электроосаждения алюминия и легирующего элемента	187
§ 4.4 Аллюминотермическое восстановление оксидов легирующего элемента	188
§ 4.5 Заключение к главе 4	193

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ	
ЛИГАТУРЫ Al-Sc ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВОВ KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃-	
Sc₂O₃	195
§ 5.1 Электролиз расплавов KF-NaF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃ -Sc ₂ O ₃ с вольфрамовым катодом	198
§ 5.2 Электролиз расплавов KF-NaF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃ -Sc ₂ O ₃ с алюминиевым катодом	203
5.2.1 Методика электролизных испытаний	203
5.2.2 Влияние условий электролиза на содержание и извлечение Sc в лигатуру Al-Sc	204
5.2.3 Непрерывное получение лигатуры Al-Sc в электролизере на 20 А	210
5.2.4 Непрерывное получение лигатуры Al-Sc в электролизере на 100 А	213
5.2.5 Структура полученных сплавов и лигатур Al-Sc	218
§ 5.3 Сравнительный анализ способов получения лигатур Al-Sc	220
§ 5.4 Разработка основ технологии получения лигатур Al-Sc	221
§ 5.5 Заключение к главе 5	225
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	226
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	228
Приложение А. Акт изготовления объекта испытаний «Экспериментальная установка для получения лигатурного сплава Al-Sc с содержанием скандия 1.5-2.0 %»	259

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

АСУТП	– автоматизированная система управления технологическим процессом
ВТ	– выход по току, %
ПК	– персональный компьютер
ПО	– программное обеспечение
СУ	– стеклоуглерод
СУ	– спектрально чистый углерод
термо-ЭДС	– термическая электродвижущая сила, мВ
ЭДС	– электродвижущая сила, В
a	– активность вещества, моль/см ³
$[MF]/[AlF_3]$	– мольное отношение расплава MF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃ (M = Li, Na, K)
ACD	– межэлектродное расстояние, мм
C	– концентрация электроактивных ионов, моль/см ³
C_d	– емкость двойного электрического слоя, мкФ/см ²
CR	– мольное отношение расплава MF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃ (M = Li, Na, K), $CR = ([NaF]+[KF]+[LiF])/[AlF_3]$
D	– коэффициент диффузии электроактивных ионов, см ² /с
E	– потенциал рабочего электрода, В
E_{Al}	– потенциал алюминиевого электрода сравнения, В
E_{CO/CO_2}	– потенциал газового CO/CO ₂ электрода сравнения, В
E_{O_2/O_2}	– потенциал кислородного O ²⁻ /O ₂ электрода, В
E_p	– потенциал пика на вольтамперограмме, В
F	– число Фарадея, $F = 96487$ Кл/моль
I	– сила тока, А
i	– плотность тока, А/см ²
i_0	– плотность тока обмена электродной стадии, А/см ²
i_d	– предельная диффузионная плотность тока, А/см ²
i_p	– плотность тока катодного пика на вольтамперограмме, А/см ²
m	– масса, г
p_{CO_2}	– парциальное давление CO ₂ , атм.
p_{CO}	– парциальное давление CO, атм.
PGSTAT	– потенциостат/гальваностат

p_{O_2}	– парциальное давление кислорода, атм;
R	– универсальная газовая постоянная, $R = 8.314$ Дж/моль·К
T	– температура, К
t	– температура, °С
$t_{кип}$	– температура кипения, °С
$t_{ликв}$	– температура ликвидуса исследуемого расплава, °С
U	– напряжение, В
z	– число электронов, принимающих участие в электродном процессе
α	– коэффициент переноса заряда
ΔG^0	– стандартная энергия Гиббса реакции, кДж
δ	– толщина диффузионного слоя, см.
η	– перенапряжение, В
Θ	– степень заполнения поверхности анода под током, доля
Θ_0	– равновесная степень заполнения поверхности анода, доля
v	– скорость развертки потенциала, В/с
ρ	– плотность расплава, г/см ³
τ	– время, с
$\tau_{п}$	– переходное время, с

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Алюминий является одним из самых востребованных металлов в гражданском строительстве, электротехнике, металлургии, судо-, авиа-, ракетостроении и прочих областях производства. Однако в настоящее время спрос на чистый алюминий снижается, в то время как спрос на сплавы и композиционные материалы на его основе – повышается. Это связано с тем, что в условиях развития технологий и материаловедения расширяются требования к эксплуатационным характеристикам конструкционных материалов. Это можно проследить и в научно-практических разработках, направленных на создание новых материалов с улучшенными свойствами [1-3].

Другая проблема современного производства алюминия заключается в крайне низкой эффективности действующей технологии получения алюминия электролизом криолит-глиноземного расплава $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 950-960°C с использованием расходоуемых углеродных анодов [4-6]. Причины низкой эффективности заключаются в рассеивании части затрачиваемой электроэнергии, относительно низком выходе алюминия по току, высоком расходе углерода, низком сроке службы электролизеров и необходимости утилизации отходящих анодных газов. Все это отражается в высокой себестоимости производимого чистого алюминия на фоне постоянного снижения его рыночной цены. В связи с этим совершенствование действующих и разработка новых, менее энергоемких и более экологически чистых технологий получения алюминия, является актуальной задачей.

Начиная с 1940-х гг ведутся работы, направленные на поиск материалов для нерасходоуемых анодов, смачиваемых алюминием катодов, новых электролизеров, а также новых легкоплавких электролитов для производства алюминия. Однако на сегодняшний день все попытки кардинально улучшить производство алюминия преимущественно не вышли за рамки лабораторных исследований, т.к. применение доступных кислородвыделяющих анодов при температуре электролиза существующей технологии (950-960°C) невозможно, способы нанесения смачиваемых покрытий на графитовые катоды мало изучены, а применение новых легкоплавких электролитов требует тщательного изучения физико-химических процессов, протекающих при их электролизе.

В рамках разработки новых способов получения алюминия наибольшее внимание уделялось электролизу расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 700-800°C [7-25]. Благодаря относительно высокой растворимости и скорости растворения Al_2O_3 в них [7-10] данные солевые системы исследуются наиболее активно и являются перспективными для электролитического производства алюминия. Понижение температуры

электролиза на 150-250°C позволит снизить энергозатраты, увеличить выход алюминия по току за счет понижения его растворимости в расплаве [11] и значительно уменьшить коррозию конструкционных материалов электролизера, в частности углеродных и нерасходуемых анодов [12-15] и смачиваемых алюминием катодов или катодных покрытий [16-18]. В свою очередь, использование новых конструкционных материалов и легкоплавкого расплавленного электролита с оптимальным сочетанием физико-химических свойств, позволяет разрабатывать высокопроизводительные электролизеры с вертикальным расположением электродов [19-25].

К настоящему времени хорошо изучены физико-химические свойства расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и показана принципиальная возможность получения алюминия с использованием данных расплавов в электролизерах с горизонтальным и вертикальным расположением электродов на силу тока до 1000 А [25]. Отмечено, что основной проблемой использования калийсодержащих расплавов для получения алюминия является разрушение графитовых катодов в результате интеркаляции в них калия. При этом в литературе по-прежнему не представлено работ, направленных на комплексное изучение закономерностей электродных процессов, протекающих при электролизе расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 750-800°C. В частности, отсутствуют экспериментально полученные данные о параметрах совместного электровосстановления ионов калия и алюминия на катоде.

Представляется, что общие закономерности протекания электродных процессов при понижении температуры будут сохраняться. Так, известно, что при электролизе криолит-глиноземного расплава катодное перенапряжение выделения алюминия на алюминиевом катоде при катодной плотности тока 0.8-1.0 А/см² и температуре 960-1000°C не превышает 50 мВ, а анодный процесс на углеродных анодах сопровождается промежуточными стадиями адсорбции-десорбции кислородных соединений C_xO , что обуславливает перенапряжение при выделении анодных газов до 200-250 мВ [4-6].

Переход к расплавам на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [26-33], изменение катионного состава расплава и понижение температуры могут оказать существенное влияние на формально-кинетические параметры электродных процессов. В частности, понижение температуры и изменение поверхностного натяжения скажется на кинетике промежуточных стадий анодного процесса на графите и кислородвыделяющих анодах, а совместное выделение натрия либо калия с алюминием на катоде будет оказывать разное влияние на физико-химические процессы, протекающие на межфазной границе катод-расплав.

Выявление закономерностей электродных процессов при электролизе расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 750-850°C позволит не только разработать основы новых способов производства алюминия, но и дадут предпосылки к получению при

электролизе данных солей востребованных сплавов и лигатур алюминия из наиболее дешевого оксидного сырья. Так, известно, что во фторидных расплавах при температуре 750-850°C имеют достаточно высокую растворимость такие оксиды как B_2O_3 , Sc_2O_3 и ZrO_2 [34-40].

Диссертационная работа содержит результаты научно-практических разработок, которые выполнялись в ИВТЭ УрО РАН в рамках бюджетной темы «Фундаментальные исследования процессов, протекающих в ионных расплавах при синтезе соединений и получении металлов» (государственная регистрация №АААА-А16-116051110162-3), в рамках работ по проекту РФФИ 13-03-00829 по теме «Исследование анодного процесса при электролизе алюминий-содержащего фторидно-оксидного расплава», в рамках федеральной целевой программы Минобрнауки РФ при выполнении соглашений №2012-1.5-14-000-2025-007 (тема «Физико-химические основы ресурсосберегающих, экологически чистых способов получения металлов и композиционных материалов на их основе электролизом расплавов»), №14.515.11.0017 (тема «Разработка оксидно-металлического композита, предназначенного для применения в качестве материала анода при электролитическом получении алюминия»), №14.607.21.0042 (тема «Разработка энергосберегающего способа получения алюминия, содержащего бор или скандий с использованием расплавленных солей»), №14.607.21.0146 (тема «Разработка новой энергоэффективной технологии пуска и работы алюминиевого электролизера»), №05.604.21.0239 (тема «Исследование и разработка предсказательной математической модели растворения и распределения глинозема для повышения эффективности алюминиевых электролизеров»).

Цель работы

Установление закономерностей электродных процессов в легкоплавких расплавах на основе системы $KF-AlF_3-Al_2O_3$ и разработка научно-практических основ технологии получения лигатур алюминия из оксидного сырья при электролизе.

Задачи исследования:

- измерение электродных потенциалов в расплавах на основе системы $KF-AlF_3-Al_2O_3$ и выбор электродов сравнения для проведения электрохимических измерений;
- исследование закономерностей анодного процесса на стеклоуглероде и платине в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ в зависимости от режима электролиза;
- исследование закономерностей катодного процесса на стеклоуглероде и вольфраме в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ в зависимости от режима электролиза;
- выбор параметров электролиза расплавов на основе системы $KF-AlF_3-Al_2O_3$ и проведение электролизных испытаний;

- исследование закономерностей катодного процесса в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками B_2O_3 , SiO_2 , Sc_2O_3 и ZrO_2 при совместном электровосстановлении ионов алюминия и легирующего компонента;
- исследование закономерностей синтеза лигатур алюминия в условиях алюминотермического восстановления и при электролизе расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками Sc_2O_3 и ZrO_2 ;
- разработка рекомендаций и экспериментальная апробация непрерывного получения лигатуры Al-Sc с содержанием 2 мас.% скандия при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками Sc_2O_3 в лабораторных электролизерах.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Определены потенциалы алюминиевого и газового CO/CO_2 электродов новых конструкций для электрохимических измерений в оксидно-фторидных алюминийсодержащих расплавах в диапазоне температур от 700 до 960°C.
2. Установлены закономерности анодного процесса на стеклоуглероде и платине в стационарном и нестационарном режиме в зависимости от температуры, мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$, добавок солей LiF и NaF , а также содержания Al_2O_3 в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Предложено модельное описание анодных процессов, протекающих на углероде и платине в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 700-800°C в стационарном и нестационарном режиме, оценены базовые формально-кинетические параметры исследуемого процесса.
3. Установлены закономерности катодного процесса на стеклоуглероде и вольфраме в стационарном и нестационарном режиме в зависимости от температуры (670-800°C), мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$, добавок солей LiF и NaF , а также содержания Al_2O_3 в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Предложен механизм катодного процесса в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.
4. Установлены закономерности и оценены параметры совместного электроосаждения алюминия и легирующего элемента на стеклоуглероде и вольфраме из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками B_2O_3 , SiO_2 , Sc_2O_3 и ZrO_2 при 750°C.
5. Установлены закономерности синтеза сплавов и лигатур алюминия в условиях алюминотермического восстановления соединений легирующего элемента и при электролизе расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками Sc_2O_3 и ZrO_2 при 750-800°C.

Практическая значимость работы

1. Разработаны новые конструкции электродов сравнения для проведения электрохимических измерений в оксидно-фторидных алюминийсодержащих расплавах.

2. Определены параметры (плотность тока) электролиза легкоплавких расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $700\text{-}800^\circ\text{C}$ в лабораторных электролизерах и выявлены основные причины, приводящие к нарушению электролиза.

3. Обоснован выбор параметров (плотность тока, скорость загрузки Sc_2O_3) непрерывного получения лигатуры Al-Sc при электролизе расплавов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой Sc_2O_3 . Продемонстрирована/показана возможность масштабирования способа при увеличении размеров и токовой нагрузки лабораторного электролизера.

4. Разработаны научно-практические основы технологий получения лигатур алюминия из оксидного сырья при электролизе легкоплавких расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой оксида легирующего элемента.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты измерений потенциалов алюминиевого и газового CO/CO_2 электродов сравнения в оксидно-фторидных алюминийсодержащих расплавах в диапазоне температур от 700 до 960°C .

2. Закономерности анодного и катодного процесса в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от режима электролиза.

3. Модельное описание анодных процессов на углеродном и платиновом аноде в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4. Параметры электролиза оксидно-фторидных расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $700\text{-}800^\circ\text{C}$.

5. Закономерности совместного электроосаждения алюминия и легирующего элемента из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками B_2O_3 , SiO_2 , Sc_2O_3 и ZrO_2 при 750°C .

6. Закономерности синтеза сплавов и лигатур алюминия в условиях алюминотермического восстановления соединений легирующего элемента и при электролизе расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками Sc_2O_3 и ZrO_2 при $750\text{-}800^\circ\text{C}$.

7. Результаты экспериментов по непрерывному получению лигатуры Al-Sc с содержанием 2 мас.% скандия при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками Sc_2O_3 в лабораторных электролизерах.

8. Принципиальная схема и научно-практические основы новой технологии непрерывного получения лигатуры Al-Sc с содержанием 2 мас.% скандия при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками Sc_2O_3 .

Апробация результатов

Результаты работ по тематике диссертации доложены на зарубежных, российских и региональных научных конференциях в период с 2007 по 2021 гг: 14-й, 15-й, 16-й и 18-й Российских конференциях по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов с международным участием (Екатеринбург, 2007, 2013, Нальчик, 2010, 2020); 5th and 9th International Conferences on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies (Ариэль, Израиль, 2008, 2016); 6-м Украинском съезде по электрохимии (Днепропетровск, Украина, 2011); Международной конференции «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2011); 10-м Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Самара, 2013); Международных научно-технических конференциях «Металлургия легких и тугоплавких металлов» (Екатеринбург, 2008, 2014), Международных научно-практических конференциях «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, 2014, 2016, 2018), Международной научно-практической конференции «Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2014), 144th Annual Meeting & Exhibition TMS-2015 (Орландо, Флорида, США), 2-й Всероссийской молодежной научной конференции «Инновации в материаловедении» (Москва, 2015), 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry (Москва, 2015), II-й Всероссийской научной конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2015), VII, VIII и X Международных конгрессах и выставках «Цветные металлы и минералы» (Красноярск, 2015, 2016, 2018); 23-31-й Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2013-2021), V-й Международной конференции-школе по химической технологии ХТ'16 (Волгоград, 2016), XX и XXI Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Екатеринбург, С.-Петербург, 2016, 2019), 1-й Международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (Екатеринбург, 2017), 8th, 13th and 18th Israeli-Russian Bi-National Workshop “The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials” (Иерусалим, Эйн Бокек, Израиль, 2009, 2013, 2019); XIII-ой Международной научной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах (Суздаль, 2018); Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» ИМТ-2021 (Минск, 2021); Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование – МЕТЕ-2021» (Минск, 2021) и других.

Публикации

Основные материалы работы приведены в 32 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 7 патентах РФ, 1 Международной заявке на изобретение, а также в более 75 тезисах докладов.

Научные статьи:

1. **Суздальцев, А.В.** Анодная поляризация на стеклоуглероде в низкоплавких калиевых криолит-глиноземных расплавах / **А.В. Суздальцев**, В.Н. Некрасов, Ю.П. Зайков, А.П. Храмов, О.В. Лимановская // *Расплавы*. – 2009. – № 4. – С. 41-51. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=12774776>.

2. Некрасов, В.Н. Хронопотенциометрия на углеродном аноде в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ / В.Н. Некрасов, О.В. Лимановская, **А.В. Суздальцев**, Ю.П. Зайков, А.П. Храмов // *Расплавы*. – 2011. – №2. – С. 18-29. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=15644065>.

3. 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. – DOI: 10.1016/j.electacta.2012.05.007.

4. **Суздальцев, А.В.** Углеродный электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700 - 960°C / **А.В. Суздальцев**, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48. – №12. – С. 1251-1263. – DOI: 10.1134/S1023193512120117.

5. **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. – Т. 48(12). – С. 1264–1271. – DOI: 10.1134/S1023193512120129.

6. Некрасов, В.Н. Стационарный анодный процесс на платине в расплавах KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ / В.Н. Некрасов, О.В. Лимановская, **А.В. Суздальцев**, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2014. – №4. – С. 71-79. – DOI: 10.1134/S0036029514080084.

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. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1088.213.

8. Shtefanyuk, Yu.M. Production of Al-Sc alloy by electrolysis of cryolite-scandium oxide melts / Yu.M. Shtefanyuk, V.Kh. Mann, V.V. Pingin, D.A. Vinogradov, Yu.P. Zaikov, O.Yu. Tkacheva, A.Yu. Nikolaev, **A.V. Suzdaltsev** // *Light Metals*. – 2015. – P. 589-593. – DOI: 10.1002/9781119093435.ch98.

9. Суздальцев, А.В. Хроновольтамперометрия на платине в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, О.В. Лимановская, В.Н. Некрасов, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2015. – №5. – С. 12-21. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=24880679/>
10. Суздальцев, А.В. Хронопотенциометрия на платиновом электроде в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков, О.В. Лимановская, В.Н. Некрасов // *Chimica Techno Acta*. – 2015. – V. 3. – С. 190-194. – DOI: 10.15826/chimtech.2015.2.3.020.
11. Першин, П.С. Получение алюмо-кремниевых сплавов в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-SiO}_2$ / П.С. Першин, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // *Бутлеровские сообщения*. – 2015. – Т. 43. – № 9. – С. 116-120. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=25007089>.
12. **Suzdaltsev, A.V.** Voltammetric and chronopotentiometric study of nonstationary processes at the oxygen-evolving anodes in $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melt / **A.V. Suzdaltsev**, A.P. Khramov, V.A. Kovrov, O.V. Limanovskaya, V.N. Nekrasov, Yu.P. Zaikov // *Material Science Forum*. – 2016. – V. 844. – P. 19-26. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.844.19.
13. Pershin P. Synthesis of silumins in $\text{KF-AlF}_3\text{-SiO}_2$ melt / P. Pershin, **A. Suzdaltsev**, Yu. Zaikov // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2016. – V.163(5). – P. D167–D170. – DOI: 10.1149/2.0521605jes.
14. Першин, П.С. Алюмотермическое получение сплавов Al-Zr в расплаве KF-AlF_3 / П.С. Першин, А.А. Филатов, **А.В. Суздальцев**, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2016. – № 5. – С. 413-421. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=36286042>.
15. Pershin, P.S. Synthesis of Al-Zr alloys via ZrO_2 aluminium-thermal reduction in KF-AlF_3 -based melts / P.S. Pershin, A.A. Kataev, A.A. Filatov, **A.V. Suzdaltsev**, Yu.P. Zaikov // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2017. – V. 48. – P. 1962-1969. – DOI: 10.1007/s11663-017-0976-y.
16. Першин, П.С. Катодные процессы при синтезе сплавов Al-Zr в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ / П.С. Першин, А.А. Филатов, А.Ю. Николаев, **А.В. Суздальцев**, Ю.П. Зайков // *Бутлеровские сообщения*. – 2017. – Т. 49. – № 2. – С. 110-116. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=29197186>.
17. Николаев, А.Ю. Электролиз алюминия в расплавах и суспензиях $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / А.Ю. Николаев, А.С. Ясинский, **А.В. Суздальцев**, П.В. Поляков, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2017. – №3. – С. 205-213. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=29334196>.
18. Николаев, А.Ю. Вольтамперометрия в расплаве и суспензиях $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / А.Ю. Николаев, А.С. Ясинский, **А.В. Суздальцев**, П.В. Поляков, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2017. – №3. – С. 214-225. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=29334197>.

19. 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. – DOI: 10.1149/2.0491708jes.
20. Филатов, А.А. Получение сплавов и лигатур Al-Zr при электролизе расплавов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ / А.А. Филатов, П.С. Першин, А.Ю. Николаев, **А.В. Суздальцев** // *Цветные металлы*. – 2017. – № 11. – С. 27-31. – DOI: 10.17580/tsm.2017.11.05.
21. Filatov, A.A. Synthesis of Al-Zr master alloys via the electrolysis of $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ melts / A.A. Filatov, P.S. Pershin, **A.V. Suzdaltsev**, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2018. – V. 165(2). – P. E28-E34. – DOI: 10.1149/2.0571802jes.
22. **Суздальцев, А.В.** Обзор современных способов получения лигатур Al-Sc / **А.В. Суздальцев**, А.Ю. Николаев, Ю.П. Зайков // *Цветные металлы*. – 2018. – № 1. – С. 69-73. – DOI: 10.17580/tsm.2018.01.09.
23. **Суздальцев, А.В.** Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов / **А.В. Суздальцев**, А.А. Филатов, А.Ю. Николаев, А.А. Панкратов, Н.Г. Молчанова, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2018. – № 1. – С. 5-13. – DOI: 10.1134/S0036029518020180.
24. 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. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=36703245>.
25. Vorob'ov, A.S. Binding energies in the molten M-Al-Zr-O-F systems ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) / A.S. Vorob'ov, **A.V. Suzdaltsev**, A.E. Galashev // *Rus. Metallurgy (Metally)*. – 2019. – V. 2019(8). – P. 781–786. – DOI: 10.1134/S0036029519080160.
26. 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. – DOI: 10.1149/2.0231908jes.
27. Nikolaev A.Yu. Cathode process in the $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts / A.Yu. Nikolaev, **A.V. Suzdaltsev**, Yu.P. Zaikov // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2019. – V. 166(15). – P. D784–D791. – DOI: 10.1149/2.0521915jes.
28. Vorob'ov, A.S. Structure of $\text{MF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ ($\text{M} = \text{K, Na, Li}$) ionic melts / A.S. Vorob'ov, **A.V. Suzdaltsev**, P.S. Pershin, A.E. Galashev, Yu.P. Zaikov // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – V. 299C. – № 112241. – DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112241.
29. 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. – DOI: 10.31857/S0235010620020097.

30. **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). – №102503. – DOI: 10.1149/1945-7111/ab9879.

31. **Suzdaltsev, A.V.** Towards the stability of low-temperature aluminum electrolysis / **A.V. Suzdaltsev**, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2021. – V. 168(4). – № 046521. – DOI: 10.1149/1945-7111/abf87f.

32. Першин, П.С. Изучение растворения Al_2O_3 в расплаве $KF-AlF_3$ / П.С. Першин, **А.В. Суздальцев**, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2020. – №6. – С. 589-598. – DOI: 10.1134/S0036029521020191.

Патентные документы:

1. Пат. 2368707 РФ МПК C25C7/00 Алюминиевый электрод сравнения / Зайков Ю.П., **Суздальцев А.В.**, Храмов А.П., Ковров В.А., РФ; Патентообладатель – Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской Академии наук (РФ) – заявл. 26.11.2007; опубл: 10.06.2009.

2. Пат. 2440443 РФ МПК C25C7/02 Углеродный электрод сравнения / **Суздальцев А.В.**, Зайков Ю.П., Храмов А.П., РФ; Патентообладатель – Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 06.05.2010; опубл: 20.11.2011.

3. Пат. 2593246 РФ МПК C22C 1/03 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., РФ; Патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью "Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр" (РФ) – заявл. 22.04.2015; опубл. 10.08.2016.

4. Пат 2599312 РФ МПК C22C 1/02, C22C 21/00, C22B 21/02 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., РФ; Патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 05.03.2015; опубл. 10.10.2016.

5. Пат. 2610182 РФ МПК C22C 21/00, C22C 1/02 Способ получения лигатурного сплава алюминий-бор / Зайков Ю.П., Ткачева О.Ю., Катаев А.А., Микрюков М.Ю., **Суздальцев А.В.**, Штефанюк Ю.М., Манн В.Х., РФ; Патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 16.07.2015; опубл. 08.02.2017.

6. Межд. заявка WO2016/171584A1 МПК C22C 1/03, C22C 21/00 Method for producing aluminum-scandium ligature / Манн В.Х., Пингин В.В., Виноградов Д.А., Штефанюк Ю.М., Зайков Ю.П., Суздальцев А.В., Николаев А.Ю., Ткачева О.Ю., РФ; Патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью "Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр" (РФ) – заявл. 14.03.2016; опубл. 27.10.2016.

7. Пат. 2629418 РФ МПК C22C 21/00 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., РФ; Патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 07.09.2016; опубл. 29.08.2017.

8. Пат. 2716727 РФ МПК C22C 21/00 Электролитический способ получения лигатур алюминия из оксидного сырья / Суздальцев А.В., Николаев А.Ю., Филатов А.А., Першин П.С., Зайков Ю.П., РФ; Патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 16.08.2019; опубл. 16.03.2020.

Личный вклад автора

Вклад автора в результаты исследований, изложенные в диссертации и публикациях, заключался в непосредственной постановке задач, анализе литературных источников, выборе и разработке подходов к решению поставленных задач, проведении электрохимических измерений, планировании, руководстве и непосредственном участии в электролизных испытаниях и испытаниях по синтезу сплавов и лигатур алюминия, анализе и обработке результатов в виде статей и заявок на изобретения.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов, списка литературы из 384 наименований и одного приложения. Диссертация изложена на 259 страницах машинописного текста, включая 18 таблиц, 158 рисунков.

ГЛАВА 1. ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ В РАСПЛАВАХ KF-(NaF)-AlF₃-Al₂O₃

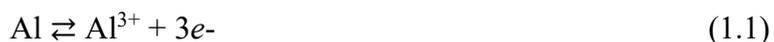
Одной из основных задач при изучении закономерностей электродных процессов является выбор электрода сравнения, относительно которого измеряется, либо задается потенциал рабочего электрода при электролизе. Для этого электрод сравнения должен быть не поляризуемым, а его потенциал стабильным, воспроизводимым и электрохимически обратимым в условиях измерений [41-45]. Для выполнения требований составные части электрода сравнения не должны взаимодействовать между собой и исследуемым расплавом. В противном случае вклад в измеряемую величину могут внести побочные процессы, что приведет к неточностям при анализе результатов. Существенную роль играет конструкция электрода – она должна быть простой и надежной при эксплуатации. Электрод сравнения, как правило, размещают в отдельном сосуде (чехле), а ионный/электрический контакт с исследуемым расплавом осуществляется через пористую керамическую диафрагму или закрытые асбестом отверстия [41]. Широкое применение для изучения физико-химических процессов в расплавленных галогенидных солях получили металлические, в частности, жидкометаллические электроды сравнения [41-45]. Они представляют собой чистые металлы, погруженные в расплав со строго фиксированной активностью потенциалопределяющих катионов. Последнее может быть достигнуто в случае, когда металл не взаимодействует с корпусом электрода, а галогенид металла имеет низкое давление паров.

В литературе представлено множество электродов сравнения, однако при выборе электрода сравнения для изучения физико-химических процессов в химически агрессивных расплавленных солях в условиях высоких температур этот список существенно сокращается. Такими являются фторидные расплавленные соли на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃, являющиеся объектами исследований в настоящей работе.

1.1 Электроды сравнения для измерений во фторидных расплавах

Алюминиевые электроды сравнения

Наибольшее распространение для проведения электрохимических измерений в криолит-глиноземном расплаве при температуре 950°C и выше получил алюминиевый электрод сравнения, варианты исполнения которого приведены на рисунке 1.1 [46-53]. На алюминиевом электроде во оксидно-фторидном расплаве, содержащем ионы алюминия, реализуется потенциалопределяющая реакция:



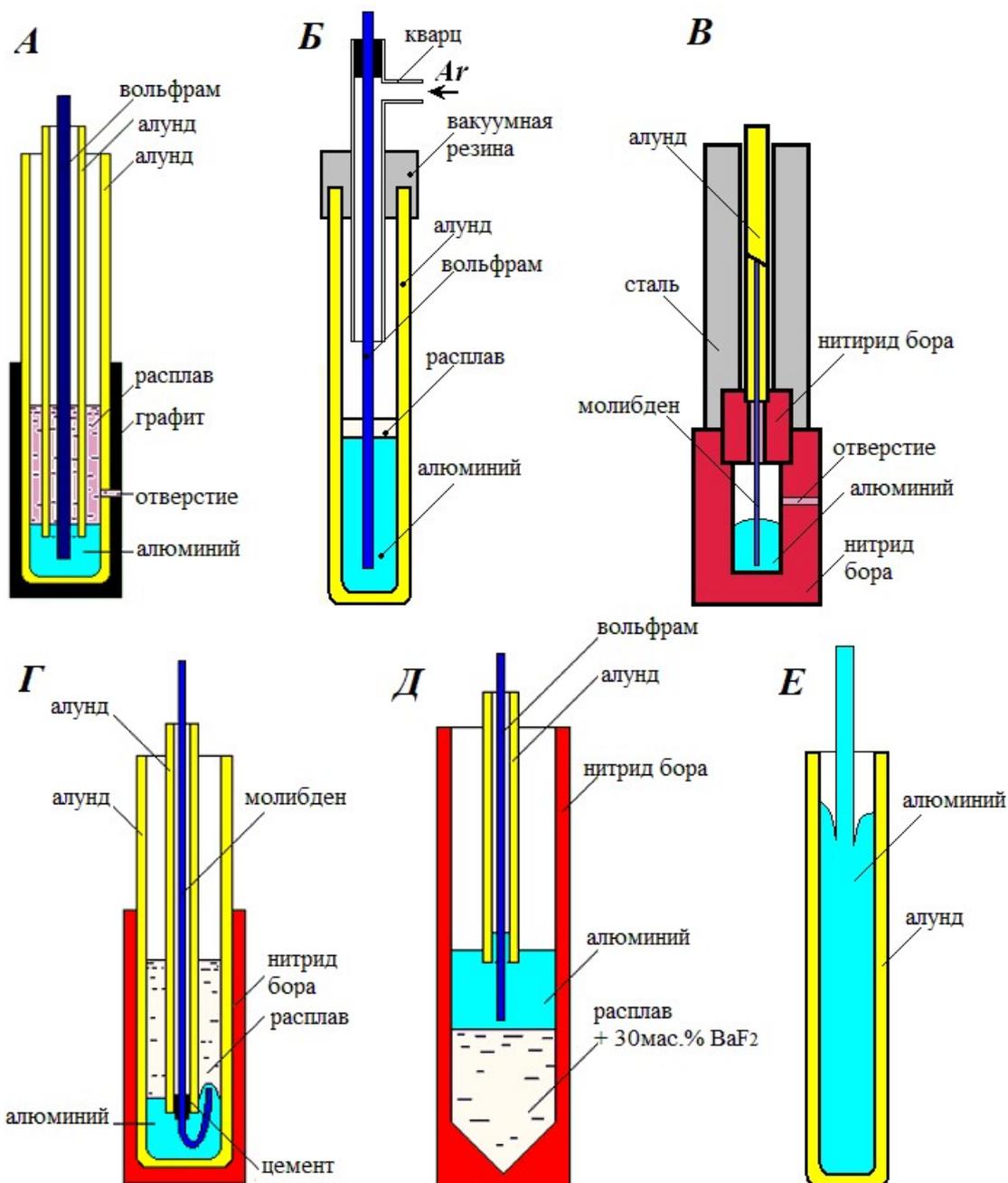
В общем случае жидкометаллический алюминиевый электрод вместе с исследуемым расплавом размещают в непроводящем керамическом чехле, при этом потенциалосъемник выполняют из металла, относительно стойкого в жидком алюминии. Ввиду отсутствия индифферентных по отношению к алюминию металлов, потенциалосъемник представлен такими металлами как вольфрам, молибден и тантал, которые образуют с алюминием тугоплавкие интерметаллидные соединения [54]. Для обеспечения контакта алюминиевого электрода с исследуемым расплавом используют непроводящий керамический чехол из алунда или нитрида бора с открытой пористостью либо отверстием. В ненасыщенных по оксиду алюминия расплавах такие чехлы будут подвергаться растворению, поскольку алунд является оксидом алюминия, а в составе нитрида бора (за исключением пиролитического) присутствуют кислородсодержащие связующие. С целью снижения скорости этих процессов электрод сравнения дополнительно размещают в диафрагме из пористого графита. Поскольку графит является проводником первого рода, на его поверхностях (внутри и снаружи) при протекании электрического тока могут протекать окислительно-восстановительные процессы. Однако, ток в измерительной цепи между исследуемым электродом и электродом сравнения не превышает 1-5 мкА, и погрешность измерения потенциала, вызванная вероятным протеканием этих процессов на графитовой диафрагме, несущественна.

Основными причинами снижения срока службы алюминиевых электродов являются:

- деградация керамического чехла при взаимодействии с расплавом;
- окисление алюминия и потенциалосъемника;
- взаимодействие потенциалосъемника с расплавом внутри керамического чехла;
- взаимодействие потенциалосъемника с алюминием.

Все эти процессы будут приводить к возникновению и росту термической электродвижущей силы (термо-ЭДС) между потенциалосъемником и алюминием, что негативно скажется на стабильности потенциала электрода сравнения при измерениях.

С целью снижения процессов окисления алюминия и потенциалосъемника внутри керамического чехла создают инертную атмосферу (см. рисунок 1.1, *А, Б*). Наряду с повышением срока службы таких электродов это приводит к усложнению их конструкции и измерений в целом. В работах [50, 51] было отмечено, что основной причиной невоспроизводимости потенциала алюминиевого электрода является взаимодействие вольфрамового потенциалосъемника с исследуемым расплавом. Для исключения такого взаимодействия были предложены конструкции алюминиевых электродов, приведенные на рисунке 1.1 (*В, Г*).



A – Piontelli R. [46], *Б* – Ковров В.А. и др. [47], *В* – Thonstad J. [48, 49],

Г – Burgman J.W. и др. [50], *Д* – Sadoway D.R. [51], *Е* – Суздальцев А.В. и др. [52]

Рисунок 1.1 – Схемы конструкций алюминиевых электродов сравнения, применяемых для электрохимических измерений в криолит-глиноземном расплаве

В первой конструкции изоляция потенциалоъемника от расплава была осуществлена с использованием дополнительной алундовой трубки и высокотемпературного цемента [50]. В керамический чехол второй конструкции помимо исследуемого расплава помещали 30 мас.% BaF₂, плотность которого больше плотности металлического алюминия. Следовательно, в данной конструкции исследуемый расплав находится в керамическом чехле под алюминием, и потенциалоъемник с ним не взаимодействует [51]. Тем не менее, расплав

постепенно пропитывает керамические изделия и начинает взаимодействовать с потенциалосъемником, а при использовании конструкции электрода с так называемым «тяжелым» расплавом, содержащим 30 мас.% BaF_2 [51] в электрической цепи между расплавами разного состава возникает дополнительный диффузионный потенциал, который необходимо учитывать [41].

Нами была предложена конструкция [52, 53], в которой окисление и взаимодействие потенциалосъемника с алюминием исключены. Предложенный электрод представлен алюминием и исследуемым расплавом, которые размещают в пористом алундовом чехле, при этом потенциалосъемник к алюминиевому электроду выполняют также из алюминия. В ненасыщенных по Al_2O_3 расплавах такой электрод необходимо защищать от растворения и эрозии, в частности, пористой графитовой диафрагмой.

На рисунке 1.2 приведена схема контакта алюминиевого электрода предложенной конструкции с исследуемым расплавом. При эксплуатации такого электрода исследуемый расплав пропитывает графитовую диафрагму и пористый алундовый чехол, контактируя с алюминием внутри последнего. Таким образом, потенциал электрода будет определяться активностью алюминия, которая равна единице, и активностью алюминийсодержащих ионов в порах алундового чехла. В сравнении с известными конструкциями, возникновение термо-ЭДС и диффузионного потенциала в предложенном электроде исключено.

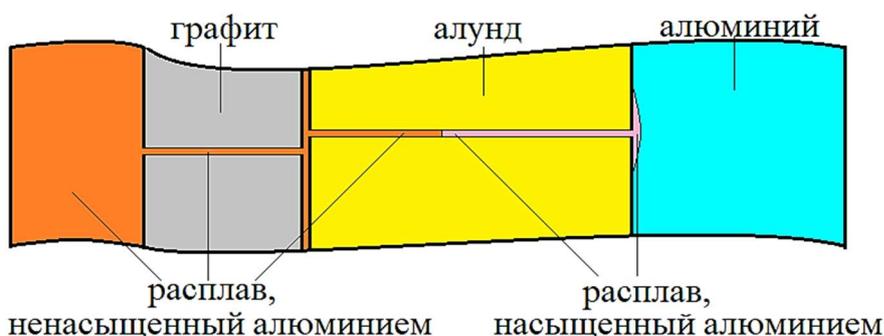


Рисунок 1.2 – Схема контакта алюминиевого электрода предложенной конструкции с исследуемым расплавом

Квази-электроды сравнения

Во многих работах по изучению процессов в расплавленных фторидных солях в качестве электрода, относительно которого измеряют потенциал рабочего электрода, применялась платина [55-57]. Несмотря на то, что платина устойчива во фторидах, а потенциал ее является обратимым, платиновый электрод может считаться лишь квази-электродом сравнения, на котором реализуется окислительно-восстановительный потенциал среды. Его потенциал достигает устойчивого состояния в течение нескольких минут, но

экспериментаторы наблюдали дрейф потенциала в диапазоне от 1 до 20 мВ в течение нескольких дней, причины которого не были определены.

Аналогично в качестве квази-электродов сравнения могут быть использованы другие благородные металлы, а также углерод (стеклоуглерод), никель, молибден и вольфрам, относительно устойчивые к воздействию расплавленных фторидов в отсутствии кислорода и его ионов в расплаве.

Никелевые электроды сравнения

В качестве электрода сравнения в расплавленных фторидных системах одним из первых был использован никелевый Ni/NiF₂ электрод [58], который по-прежнему активно применяется для изучения как кинетики электродных процессов, так и коррозионного поведения реакторных материалов [58-65]. На никелевом электроде во оксидно-фторидном расплаве, содержащем ионы никеля, реализуется потенциалопределяющая реакция:



Никелевый электрод представляет никелевую проволоку, погруженную в исследуемый фторидный расплав, содержащий известное и постоянное количество NiF₂. Расплав размещают в корпусе преимущественно из нитрида бора, при этом контакт (по катионам никеля) расплава электрода сравнения с исследуемым расплавом осуществляется в порах корпуса, либо в специальной пористой вставке в стенке корпуса. Основным недостатком никелевого электрода сравнения является материал корпуса (преимущественно нитрид бора), который подвержен воздействию расплавленных фторидов. Хотя во многих случаях это взаимодействие обусловлено лишь выщелачиванием кислородсодержащих связующих, в работе [65] показано, что в расплаве NaF-AlF₃-Al₂O₃ расходится и сам нитрид бора.

Для расплавленного фторида натрия в качестве корпуса электрода сравнения и диафрагмы использовались гранулы горячепрессованного нитрида бора, легированные фторидом натрия (до 20 мас.%) [58] или фторидом никеля (2-3 мас.%) [66]. Предположительно, такая диафрагма функционировала как настоящий «солевой мостик» того типа, который впервые использовали в водных растворах. Наилучшие результаты были получены при легировании фторидом натрия.

В работах [67-70] в качестве электролитического ключа в конструкции никелевого электрода предложено использовать кристаллическую мембрану из фторида лантана, устойчивого во фторидных расплавах. В таком варианте контакт расплава электрода сравнения с исследуемым расплавом осуществляется по анионам фтора. В качестве анионпроводящей мембраны электрода может быть также использован монокристалл CaF₂, однако его растворимость во фторидных расплавах гораздо выше.

При изготовлении Ni/NiF₂ электрода с анионпроводящей мембраной края кристалла LaF₃ обрабатывают до необходимого диаметра, а внутри высверливают полость для расплава электрода сравнения (исследуемый расплав, насыщенный NiF₂) в который погружают никелевую проволоку – потенциалосъемник. Конструкцию размещают в металлическую трубу, предпочтительно из никеля или меди, с приваренной на конце пористой никелевой вставкой (сеткой). Электроизоляция между кристаллом и металлическими стенками обеспечивается трубкой из нитрида бора. Верх металлической трубы закрыт металлической навинчивающейся крышкой, которая также была изолирована нитридом бора.

Несмотря на то, что Ni/NiF₂ электрод сравнения с анионпроводящей мембраной LaF₃ был успешно испытан во фторидных расплавах (LiF-BeF₂), ввиду относительной сложности конструкции, он не нашел широкого применения как вышеописанный никелевый электрод.

В работе [71] предложен никелевый электрод третьего рода, представленный никелевой проволокой, погруженной во фторидный расплав (в частности, Li₂BeF₄), пересыщенный по NiO. При погружении никелевой проволоки в данную смесь на ней реализуется реакция:



Подобные электроды были испытаны в расплавленных смесях LiF-BeF₂, в результате которых была показана относительная стабильность их потенциала в пределах $\pm 5-10$ мВ. Недостатком такой конструкции является относительно медленное установление его потенциала.

Динамические электроды сравнения

В ряде работ для измерения электродных потенциалов предлагается использование динамических электродов сравнения. Непосредственно перед измерениями такие электроды электролитически осаждают на индифферентной подложке, потенциал которой в течение некоторого времени становится равным потенциалу сформированного электрода. Как правило, этого времени достаточно, чтобы провести измерения, после чего электрод может быть осажден повторно. В частности, известно применение литиевого Li/Li⁺ и кальциевого Ca/Ca²⁺ динамических электродов сравнения для изучения процессов в хлоридных расплавах на основе LiCl и CaCl₂ [72, 73], а также калиевого K/K⁺ и бериллиевого Be/Be²⁺ электродов для расплавов, содержащих KF и BeF₂, соответственно [74-78].

Преимуществом таких электродов является простота изготовления, поскольку они не требуют использования керамической пористой диафрагмы, а исследуемый расплав обладает известной активностью катионов электрода.

Для практической реализации динамических электродов сравнения требуется разработка специального электрохимического устройства (датчика, сенсора), в составе которого помимо электрода сравнения должны присутствовать индикаторный электрод, а также противозлектрод, необходимый для протекания анодной реакции при электроосаждении электрода из исследуемого расплава. В условиях эксплуатации электрохимического устройства ко всем конструкционным и электродным материалам, входящим в состав устройства, предъявляются повышенные требования по их технологичности и коррозионной стойкости в исследуемых средах.

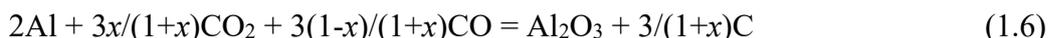
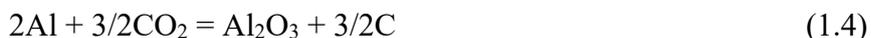
Газовые электроды

Для изучения закономерностей анодного процесса в криолит-глиноземном расплаве при температуре 950°C и выше были использованы как вышеописанные алюминиевые, так и газовые электроды сравнения, в которых подложка электрода, одновременно выступающая потенциалосъемником, омывается газовой атмосферой внутри керамического чехла. В качестве подложки, как правило, используют платину или графит, а керамический чехол заполняют или продувают кислородом, CO_2 , CO , либо смесью CO/CO_2 контролируемого состава. На рисунке 1.3 приведены газовые электроды известных конструкций [79-85].

В работах [79, 80] изучение возможности использования таких электродов в качестве электродов сравнения привело к неоднозначным выводам. Так, в работе [79] отмечено, что в графитовом контейнере с криолит-глиноземным расплавом, закрытым графитовой крышкой при 1000°C , образуется равновесная смесь CO и CO_2 , которая постоянно омывает подложку газового электрода, обеспечивая постоянство величины его потенциала. Впоследствии [80] было отмечено, что устойчивость потенциала газового электрода в керамическом чехле обеспечивается непрерывной подачей CO_2 в чехол электрода. Его потенциал относительно потенциала алюминиевого электрода в течение 2 часов составлял $\approx 1.13\text{ В}$, что близко к ЭДС гальванического элемента, составленного из алюминиевого электрода и газового электрода со смесью CO и CO_2 равновесного состава в насыщенном по Al_2O_3 оксидно-фторидном расплаве при данной температуре (1.038 и 1.170 В , соответственно [81]). Однако после прекращения подачи CO_2 разность потенциалов между электродами уменьшилась до $\approx 0.72\text{ В}$, что по мнению авторов могло быть вызвано сменой потенциал образующего процесса, а именно, образованием карбида алюминия.

Подробное изучение поведения газового CO/CO_2 электрода в криолит-глиноземном расплаве, насыщенном по Al_2O_3 , при температуре 1000°C приведено в работе [82]. Предложенная конструкция (см. рисунок 1.3, А) состояла из алундового чехла, в которую помещался углеродный стержень и потенциалосъемник в виде медной трубки. Во внутреннее

пространство электрода через медную трубку с постоянной скоростью (30 мл/мин) подавалась смесь CO и CO₂ разного состава. Для обеспечения контакта электрода с исследуемым расплавом в алундовом чехле были выполнены отверстия. Экспериментально полученная зависимость разницы потенциалов между газовым CO/CO₂ и алюминиевым электродом от соотношения (CO₂)/(CO₂+CO) в чехле газового CO/CO₂ электрода хорошо согласуется со значениями напряжения разложения реакций:

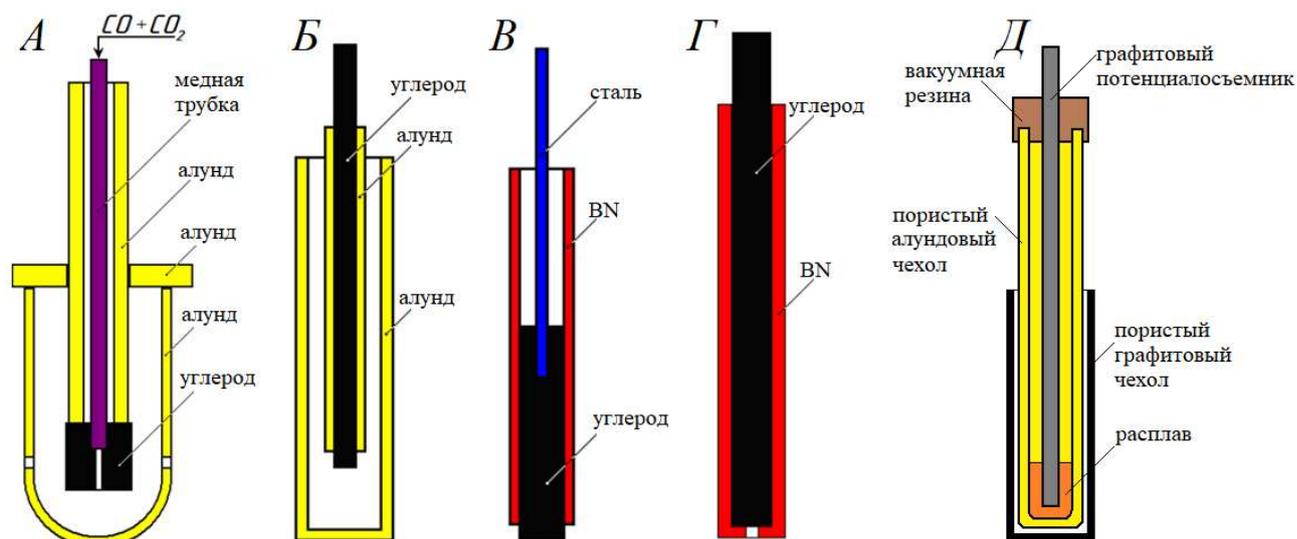


где x – объемная доля CO₂, $(1 - x)$ – объемная доля CO в смеси CO₂+CO, отн. ед.

Несмотря на теоретическую обоснованность и экспериментальное подтверждение выполнимости функций газового CO/CO₂ электрода, продуваемого смесью CO и CO₂ контролируемого состава, применение такого электрода представляется относительно сложным (наличие системы газоподготовки и газоснабжения). Более того, в расплавах, ненасыщенных по Al₂O₃, работа газового CO/CO₂ электрода не была изучена.

В работе [83] для изучения кинетики электродных процессов в криолит-глиноземном расплаве была использована более простая конструкция газового CO/CO₂ электрода в корундовом чехле, изображенная на рисунке 1.3, Б. В ней в качестве подложки газового электрода и потенциалосъемника использовали стержень из графита, при этом электрод применяли лишь для измерений в закрытой ячейке, продуваемой CO₂, в насыщенных по Al₂O₃ криолит-глиноземном расплавах. Для измерений в ненасыщенных по Al₂O₃ расплавах предложены конструкции (см. рисунок 1.3, В, Г), в которых для экранировки газового электрода используется нитрид бора [83, 84]. Потенциал этих электродов определяется активностью Al₂O₃, а также парциальными давлениями газов CO и CO₂ на поверхности графитового потенциалосъемника, которые должны быть постоянными в ходе измерений.

Для получения надежных термодинамических данных требуются специальные исследования воспроизводимости и обратимости потенциала формирующегося в объеме расплава газового CO/CO₂ электрода, причем стоит учитывать, что в зависимости от способа получения и используемых связующих нитрид бора может оказывать разное влияние на потенциал электрода. Исключением является пиролитический нитрид бора с воспроизводимыми характеристиками, однако производство его крайне ограничено.



А: Thonstad J. et al. [82], Б: Ветюков М.М. и др. [83], В: Ветюков М.М. и др. [83],

Г: Mazza V. et al. [84], Д: Суздальцев А.В. и др. [86]

Рисунок 1.3 – Схемы конструкций газовых CO/CO₂ электродов, применяемых для электрохимических измерений в криолит-глиноземном расплаве

Базируясь на опыте предыдущих исследований, для изучения кинетики анодного процесса на углероде нами была предложена наиболее простая конструкция газового электрода в составе графитового потенциальсъемника, который герметизировали при помощи пробки из вакуумной резины в пористом алундовом чехле (см. рисунок 1.3, Д) [85-87]. В нижней части алундового чехла выполнено отверстие для подвода и отвода расплава в электрод, что обеспечивает многократность использования электрода. Для измерений в ненасыщенных по Al₂O₃ расплавах электрод дополнительно помещали в диафрагму из пористого графита. При погружении такого электрода в расплав последний пропитывает графитовую диафрагму и алундовый чехол, контактируя с подложкой электрода, при этом в изолированном от внешней атмосферы газовом пространстве электрода формируется равновесная смесь CO/CO₂, состав которой определяется температурой измерений.

Преимуществами газового CO/CO₂ электрода предложенной конструкции являются простота эксплуатации, поскольку внешняя подача CO₂ или смеси CO-CO₂ в корпус электрода не требуется. При этом потенциал электрода зависит от состава газовой атмосферы, который в свою очередь, будучи зависимым от температуры, практически не зависит от прочих параметров, а потому является более стабильным. Электрохимическая обратимость потенциала такого электрода требует экспериментальной проверки.

Аналогичные изображенным на рисунках 1.3 конструкции могут быть использованы для реализации кислородного или кислородно-воздушного электрода, где в качестве подложки и потенциальсъемника используют платину или золото, а внутреннее пространство

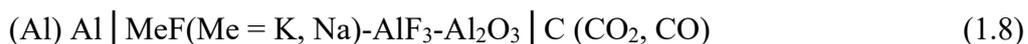
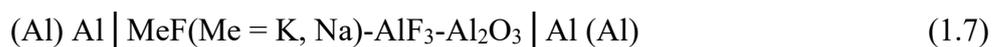
чехла электрода продувают кислородом либо его смесью с аргоном или азотом [43, 88-90]. Данные о поведении таких электродов противоречивы. В работе [86] сообщается об электрохимической обратимости электрода, в то время как по данным другого источника [43] экспериментально измеренные значения потенциала кислородного электрода в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в электроде отличаются от величин, рассчитанных по уравнению Нернста.

Для измерений в оксидно-фторидных и фторидных расплавах известны также карбонатный [43] и тетрафторуглеродный [91] электроды, которые не нашли широкое применение ввиду сложности исполнения.

1.2 Выбор электродов сравнения для измерений

В настоящей работе для изучения катодного процесса в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $700\text{-}800^\circ\text{C}$ выбран алюминиевый электрод, а для изучения анодного процесса – газовый CO/CO_2 электрод предложенных нами новых конструкций [53, 86]. При таком подходе измеряемые величины электродных потенциалов под током близки к значениям перенапряжения соответствующих процессов, и не включают величину разности потенциалов потенциалобразующей реакции (1.6), которая составляет около 1.1 и 1.3 В при температуре 960 и 750°C , соответственно [79].

Стоит отметить, что поведение алюминиевых и газовых электродов известных конструкций ранее было изучено лишь в криолит-глиноземном расплаве при температурах выше 950°C , хотя основные закономерности их работы при переходе к исследуемым легкоплавким расплавам должны сохраняться. В связи с этим перед изучением электродных процессов в широком диапазоне температур были измерены потенциалы электродов сравнения, выбранных для электрохимических измерений. Ввиду отсутствия идеального электрода сравнения, анализ функционирования выбранных электродов проводили путем измерения ЭДС следующих цепей:



варьируя конструкции электродов, температуру и состав расплава.

1.3 Термодинамический анализ

В зависимости от состава газовой фазы (CO, CO₂), активности Al₂O₃ в расплаве и температуры значения разности потенциалов между алюминиевым и газовым CO/CO₂ электродом могут быть рассчитаны из изменения свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{T,x(1.6)}$) реакции (1.4), выраженной через стандартные изменения $\Delta G_{T(1.4)}^0$ и $\Delta G_{T(1.5)}^0$ [81] для реакций (1.2) и (1.3):

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,x(1.6)} &= \Delta G_{T,x(1.6)}^0 + RT \ln \left[\frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{P_{\text{CO}_2}^{3x/(1+x)} \cdot P_{\text{CO}}^{3(1-x)/(1+x)}} \right] = \\ &= \frac{2x}{1+x} \Delta G_{T(1.4)}^0 + \frac{1-x}{1+x} \Delta G_{T(1.5)}^0 + RT \ln \left[\frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{P_{\text{CO}_2}^{3x/(1+x)} \cdot P_{\text{CO}}^{3(1-x)/(1+x)}} \right] \end{aligned} \quad (1.10)$$

Принимая парциальные давления $P_{\text{CO}_2} = x$, $P_{\text{CO}} = (1-x)$, выражение (1.10) преобразуем в:

$$\Delta G_{T,x(1.6)} = \frac{2x}{1+x} \Delta G_{T(1.4)}^0 + \frac{1-x}{1+x} \Delta G_{T(1.5)}^0 + RT \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \frac{3RT}{1+x} [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (1.11)$$

Разность потенциалов ($E_{T,x}$) в зависимости от температуры и доли CO₂ составит:

$$E_{T,x} = -\Delta G_{T,x(1.6)}/zF, z = 6 \quad (1.12)$$

На рисунке 1.4 приведен пример расчета разности потенциалов между газовым CO/CO₂ и алюминиевым электродом для разных температур и активностей Al₂O₃ ($a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1; 0.05$).

Активность алюминия принимали равной единице. Там же приведена политерма $E^r - p^r_{\text{CO}_2}$, показывающая соотношение между содержанием CO₂ в равновесной смеси газов по реакции Будуара (1.13) [79] и равновесным значением разности потенциалов. Для расчета равновесного содержания CO₂ в смеси CO-CO₂ использовали уравнение константы равновесия реакции (1.13) и термодинамические данные [81].



$$K_T = [p^r_{\text{CO}(1.13)}]^2 / p^r_{\text{CO}_2(1.13)} = (1-x)^2/x = \exp[-\Delta G_{T(1.13)}^0/RT]$$

где K_T , $p^r_{\text{CO}_2(1.13)}$, $p^r_{\text{CO}(1.13)}$ – константа равновесия и равновесные парциальные давления CO₂ и CO для реакции (1.13).

Из результатов термодинамических расчетов следует, что при продувании CO₂ через внутреннее пространство CO/CO₂ электрода состав газовой фазы может меняться от чистого CO₂ до равновесного по реакции (1.13), в зависимости от скорости установления равновесия, т.е. температуры, скорости продувания CO₂, объема пространства, площади поверхности

углерода и т.д. Потенциал электрода при этом должен установиться согласно соответствующей изотерме (см. рисунок 1.4) в области значений между политермой слева и вертикальной осью справа. Расчетная величина разности потенциалов между CO/CO₂ электродом и алюминиевым электродом при этом находится в диапазоне ΔE (см. таблицу 1.1).

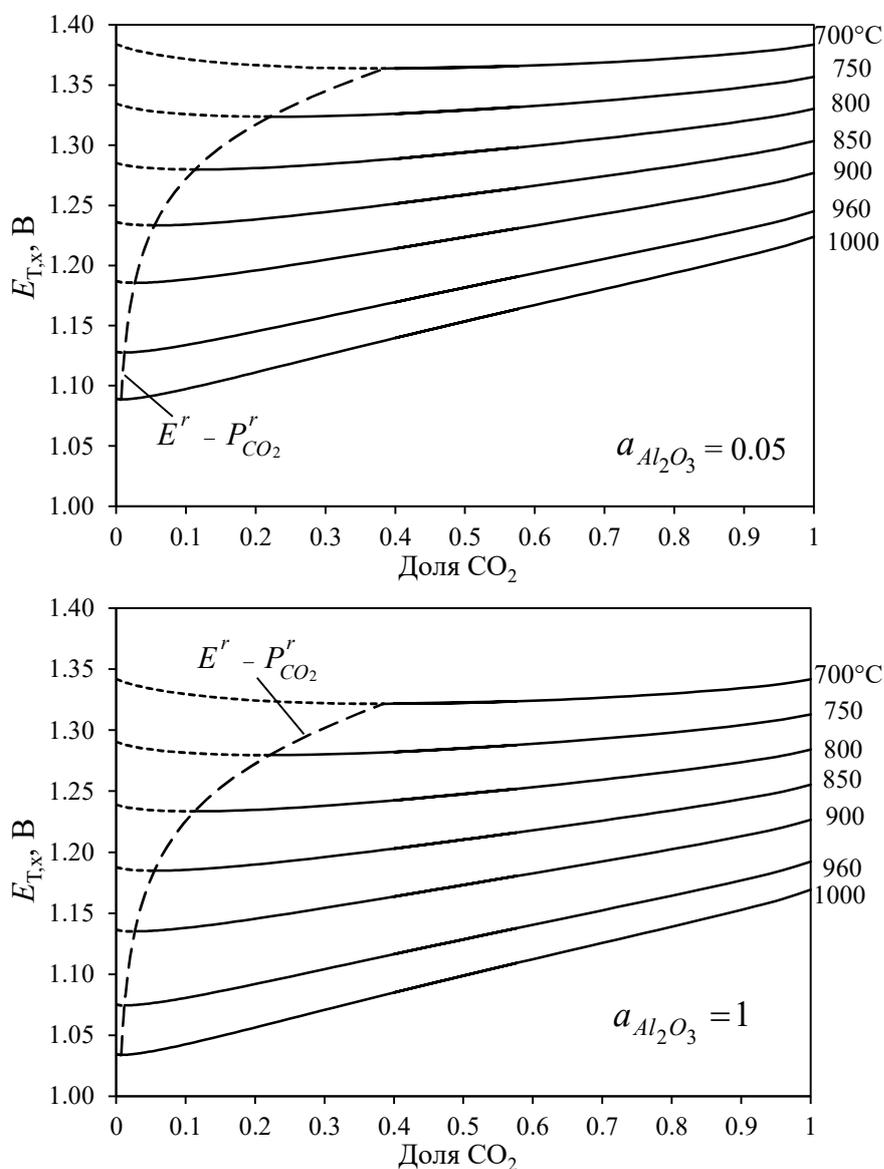


Рисунок 1.4 – Изотермы потенциалов CO/CO₂ электрода относительно потенциала алюминиевого электрода в зависимости от доли CO₂ в газовой смеси CO/CO₂ при 700-1000°C в насыщенных (А) и ненасыщенных (Б) по Al₂O₃ расплавах

Величины ΔE представляют собой максимальные отклонения значений электродных потенциалов CO/CO₂ электрода, вызванные нестабильностью состава атмосферы в электроде. При понижении температуры ΔE уменьшается, и можно сделать предположение о том, что стабильность и воспроизводимость потенциала CO/CO₂ электрода при электрохимических

измерениях в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне температур от 700 до 800°C будет выше, чем в криолит-глиноземном расплаве.

Введение контролируемой атмосферы (CO , CO_2) во внутреннее пространство CO/CO_2 электрода теоретически повышает стабильность и воспроизводимость его потенциала, однако влияние на эти факторы будет оказывать соотношение скоростей продувания газа и установления равновесия (1.13); наилучший с точки зрения стабильности вариант - подавать готовую смесь газов, равновесную для конкретной температуры.

Таблица 1.1 – Расчетные значения ЭДС цепи (1.8)

$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, мол. доля	мас.% Al_2O_3	t , °C	E в зависимости от атмосферы, В		ΔE , В
			CO_2	Равновесие (1.13)	
1	нас.	700	1.342	1.322	0.020
		750	1.313	1.280	0.033
		960	1.192	1.075	0.117
0.05	≈1.9 [35]	700	1.384	1.364	0.020
		750	1.357	1.324	0.033
		960	1.245	1.128	0.117

1.4 Методика потенциметрических измерений

Приготовление расплавов

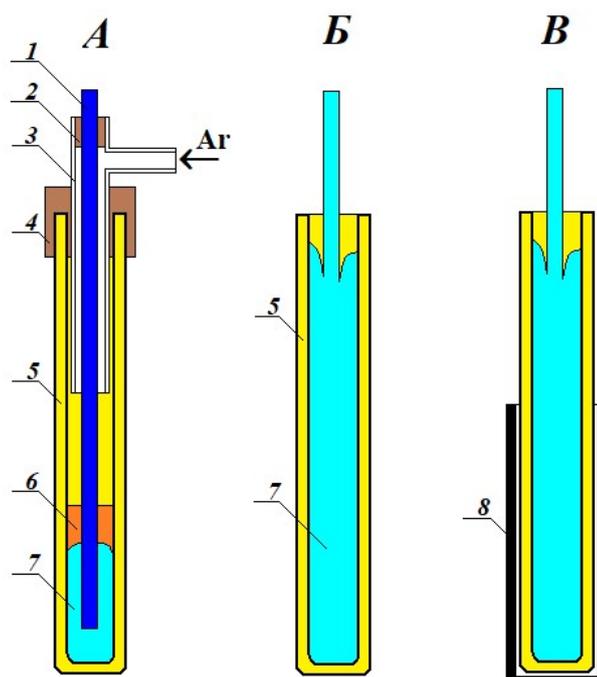
С целью проверки работоспособности разработанных конструкций электродов в широком температурном интервале, а также для получения температурной зависимости разности потенциалов между алюминиевым и газовым CO/CO_2 электродом измерения проводили в интервале температур от 700 до 960°C. Измерения при температуре ниже 900°C проводили в расплавах на основе системы KF-AlF_3 , а при температуре выше 930°C – в расплаве для получения алюминия промышленного состава $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками LiF и KF .

Расплавы готовили из реактивов $\text{KF}\times\text{HF}$ (ЧДА), NaF (ОСЧ), LiF (ЧДА), CaF_2 (ЧДА), MgF_2 (ЧДА), AlF_3 (Ч), NH_4F (ОСЧ) производства ОАО «Вектон» и Al_2O_3 – ОАО «Ачинский глиноземный комбинат». Для очистки фторида алюминия от оксидных примесей его смешивали с фторидом аммония и поэтапно нагревали до 450°C в стеклоглеродном тигле с выдержкой (1-2 часа) на каждом этапе. Очищенный AlF_3 смешивали с $\text{KF}\times\text{HF}$ и/или в

необходимой пропорции и также поэтапно нагревали до плавления [92-94]. После плавления смеси проводили электролиз расплава с целью удаления остаточных примесей HF, H₂O, оксидов, а также электроположительных по отношению к алюминию примесей. При электролизе в качестве катода использовали стержень из спектрально чистого углерода, противэлектродом служил стеклоуглеродный тигель.

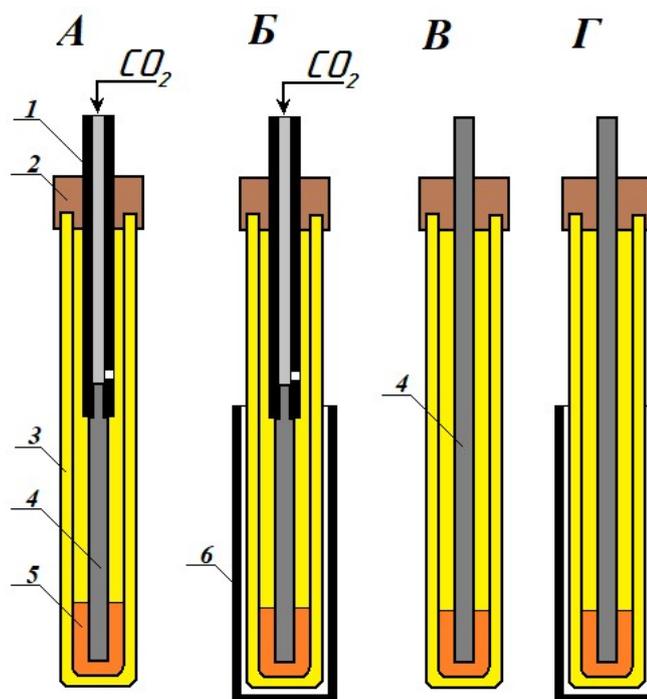
Исследуемые конструкции электродов

Схемы конструкций электродов для проведения потенциометрических измерений приведены на рисунках 1.5 и 1.6. Как было отмечено выше, ввиду отсутствия идеального электрода сравнения, поведение алюминиевого и газового CO/CO₂ электрода предложенных конструкций производили, измеряя разность потенциалов между ними и сопоставляя полученные значения с термодинамическим значением ЭДС гальванической цепи (1.8). В отдельном эксперименте потенциал газового CO/CO₂ электрода измерили относительно газового кислородного электрода, конструкция которого приведена на рисунке 1.7.



1 – молибденовый потенциалосъемник; 2 – пробка из вакуумной резины; 3 – штуцер (стекло); 4 – пробка из вакуумной резины; 5 – пористый алундовый чехол; 6 – исследуемый расплав; 7 – алюминий; 8 – пористый графитовый чехол

Рисунок 1.5 – Схемы алюминиевых электродов для измерений



1 – графитовая трубка; 2 – пробка из вакуумной резины; 3 – пористый алундовый чехол; 4 – потенциалосъемник (стержень из спектрально чистого углерода); 5 – исследуемый расплав; 6 – пористый графитовый чехол

Рисунок 1.6 – Схемы газовых CO/CO₂ электродов для измерений

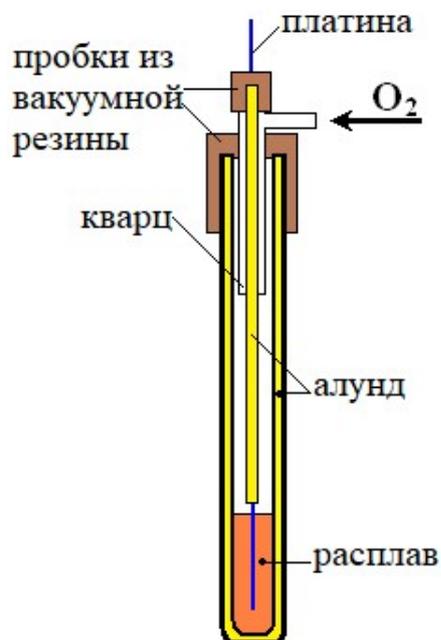


Рисунок 1.7 – Схема кислородного электрода для измерений

Измерения проводили в ячейке, представляющей собой тигель из алунда или плотного графита. Первый использовали для измерений в насыщенных по Al_2O_3 расплавах, второй – в ненасыщенных. Тигель с погруженными в него исследуемыми электродами и смесью солей

заданного соотношения размещали в печи сопротивления и нагревали до рабочей температуры. Температуру в печи задавали и поддерживали в пределах $\pm 2^\circ\text{C}$. Для этого использовали хромель-алюмелевую термопару и терморегулятора ВАРТА ТП703. После достижения и стабилизации заданной температуры начинали измерения с использованием цифровых вольтметров АРРА-109N (входное сопротивление 10 МОм), позволяющих регистрировать измеренные значения непосредственно в персональном компьютере.

1.4.1 Изготовление алюминиевого электрода

Алюминиевый электрод (см. рисунок 1.5, *Б*) изготавливали отдельно либо непосредственно перед проведением электрохимических измерений следующим образом [53]. Пористый алундовый чехол-диафрагму (ОАО «Огнеупоры») с внешним диаметром 8-12 мм размещали в графитовом либо алундовом тигле с исследуемым расплавом в печи сопротивления. Внутрь чехла загружали 1-2 г солевой смеси этого же состава и помещали алюминиевый стержень (электротехнический) диаметром от 2 до 4 мм. Далее производили нагрев печи до достижения рабочей температуры и выдерживали установку при этой температуре. В ходе выдержки пористый алундовый чехол с внешней и внутренней стороны пропитывается расплавом, а алюминий плавится внутри чехла до уровня, на котором происходит его кристаллизация. Часть алюминиевого стержня, расположенная в холодной зоне с температурой ниже 50°C , является потенциалосъемником. Процесс наплавления алюминия в алундовый чехол занимал до 30 мин, после чего электрод выдерживали в расплаве в течение 2-5 часов. За это время между алюминием и расплавом возникает электрический контакт и устанавливается стабильное значение потенциала электрода. Контроль контакта осуществляли посредством измерения электрического сопротивления электрической цепи с участием изготавливаемого электрода.

В серии предварительных экспериментов было показано, что время изготовления электрода можно сократить за счет повышения температуры, уменьшения толщины чехла до 0.5 мм и увеличения его открытой пористости до 3 об%. Однако последние два фактора приводят к снижению срока службы работы алюминиевого электрода. В целом можно отметить, что используемый пористый алундовый чехол должен хорошо смачиваться исследуемым расплавом и не смачиваться жидким алюминием. Диаметр пор используемых чехлов (от 20 до 40 мкм) вполне обеспечивал эти требования.

В ненасыщенных по Al_2O_3 оксидно-фторидных расплавах алюминиевый электрод дополнительно размещали в пористом графитовом чехле-диафрагме толщиной 1-2 мм (см. рисунок 1.5, *В*) для предотвращения растворения алундового чехла.

Для изготовления алюминиевого электрода с вольфрамовым потенциалосъемником (см. рисунок 1.5, *А*) использовали пористый алундовый чехол, внутрь которого помещали несколько гранул алюминия (5-10 гр) и 1-2 гр исследуемого расплава. Конструкцию размещали в ячейке с исследуемым расплавом и нагревали до рабочей температуры. После достижения рабочей температуры внутрь чехла погружали вольфрамовый стержень толщиной 2 мм, который крепили на верхнем конце алундового чехла с использованием пробки из вакуумной резины и трехходового кварцевого штуцера. Через штуцер в чехле электрода создавали небольшое избыточное давление аргона с целью предотвращения окисления вольфрама. Дальнейшую подготовку электрода осуществляли аналогично алюминиевому электроду с алюминиевым потенциалосъемником. При использовании данного электрода учитывали термо-ЭДС, возникающую между алюминием и вольфрамом [54].

1.4.2 Изготовление газовых электродов

По аналогичной схеме изготавливали газовые CO/CO_2 и кислородный электроды. Для этого в пористом алундовом чехле-диафрагме при помощи вакуумной резины крепили стержень из спектрально чистого углерода либо платиновую проволоку, которые являлись подложкой электрода и потенциалосъемником (см. рисунки 1.6, *А* и 1.7). Внутри чехла загружали 1-2 г смеси солей исследуемого состава, после чего конструкцию размещали в печи сопротивления и нагревали до рабочей температуры.

Для изучения влияния состава атмосферы в серии потенциометрических измерений использовали газовый CO/CO_2 электрод, через внутреннее пространство которого при помощи графитовой трубки и отверстия в алундовом чехле с постоянной скоростью продували CO_2 (см. рисунок 1.6, *А*). Таким образом, в измерениях варьировали парциальное давление CO_2 внутри электрода: от равновесного значения до единицы. При измерении разности потенциалов между CO/CO_2 и кислородным электродом, измерительную ячейку с электродами размещали в герметичной кварцевой реторте. При этом атмосфера в кварцевой реторте соответствовала атмосфере кислородного электрода, а в капсулированном CO/CO_2 электроде формировалась атмосфера $\text{CO}-\text{CO}_2$ равновесного состава при температуре измерений.

В ненасыщенных по Al_2O_3 оксидно-фторидных расплавах CO/CO_2 электрод дополнительно размещали в пористой графитовой диафрагме толщиной 1-2 мм для предотвращения растворения алундового чехла (см. рисунок 1.6, *Б*).

1.5 Поведение электродов сравнения в оксидно-фторидных расплавах

1.5.1 Алюминиевый электрод с вольфрамовым потенциалосъемником

Предварительно было исследовано поведение алюминиевого электрода с потенциалосъемником из тугоплавкого металла, который широко использовался ранее для электрохимических измерений в алюминийсодержащих оксидно-фторидных расплавах. Для этого измеряли разность потенциалов между двумя алюминиевыми электродами с вольфрамовыми потенциалосъемниками ($\Delta E_{Al(W)}$), собранными из одинаковых материалов, в расплавах $KF-AlF_3-Al_2O_3$ и $NaF-AlF_3-Al_2O_3$, насыщенных по Al_2O_3 , при температурах 750 и 960°C, соответственно.

Результаты измерений разности потенциалов между алюминиевыми электродами после установления рабочей температуры приведены на рисунке 1.8. Из представленных значений видно, что относительная стабилизация разности потенциалов между электродами была достигнута за 2.5 и 1.5 часа при температуре 750 и 960°C, соответственно. В последующие 5 часов разность потенциалов менялась от -0.006 до 0.012 В при температуре 750°C и от -0.022 до -0.034 В при температуре 960°C. При этом при повторном измерении (термоцикл 2) после охлаждения электродов до комнатной температуры, а затем нагрева до рабочей температуры и погружения их в тот же расплав, значения разности потенциалов отличались от последних зафиксированных значений при первом термоцикле на 0.010 и 0.020 В при температуре 750 и 960°C, соответственно.

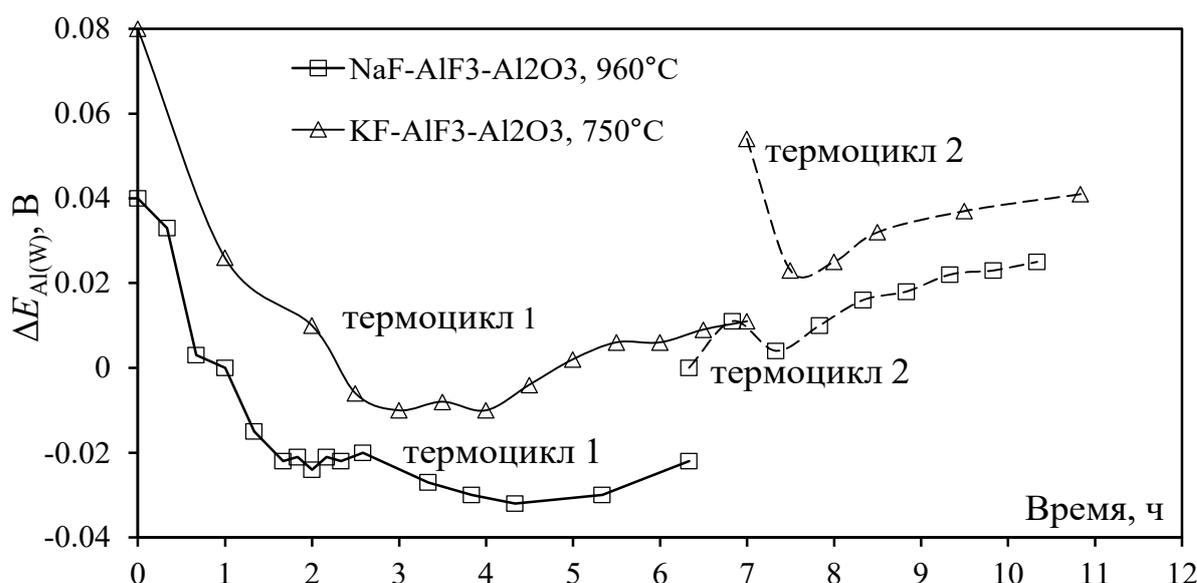


Рисунок 1.8 – Разность потенциалов между алюминиевыми электродами с вольфрамовыми потенциалосъемниками в оксидно-фторидных расплавах при 750 и 960°C

Таким образом, полученные результаты указывают на отсутствие стабильности и воспроизводимости потенциала алюминиевых электродов с вольфрамовым потенциалосъемником.

Из рисунка 1.9 видно, что разность потенциалов $E_{Al(W)} - E_{Al(Al)}$, измеренная между алюминиевыми электродами с разными потенциалосъемниками (алюминиевый и вольфрамовый) в расплаве $NaF-AlF_3-Al_2O_3$ при температуре $960^\circ C$ также меняется. Причем при постоянном контакте вольфрамового потенциалосъемника с жидким алюминием скорость изменения разности потенциалов выше, чем в случае, когда вольфрамовый потенциалосъемник погружали в алюминий кратковременно (на 10-20 с) для очередного измерения. Так, при кратковременном погружении вольфрамового потенциалосъемника в алюминий за 2.5 часа разность потенциалов изменилась от 0.040 до 0.053 В (участок до 147 мин на рисунке 1.9), в то время как при постоянном контакте потенциалосъемника с алюминием (участок от 147 мин и далее на рисунке 1.9) за относительно короткий промежуток времени (2 часа) она увеличилась на ≈ 0.035 В.

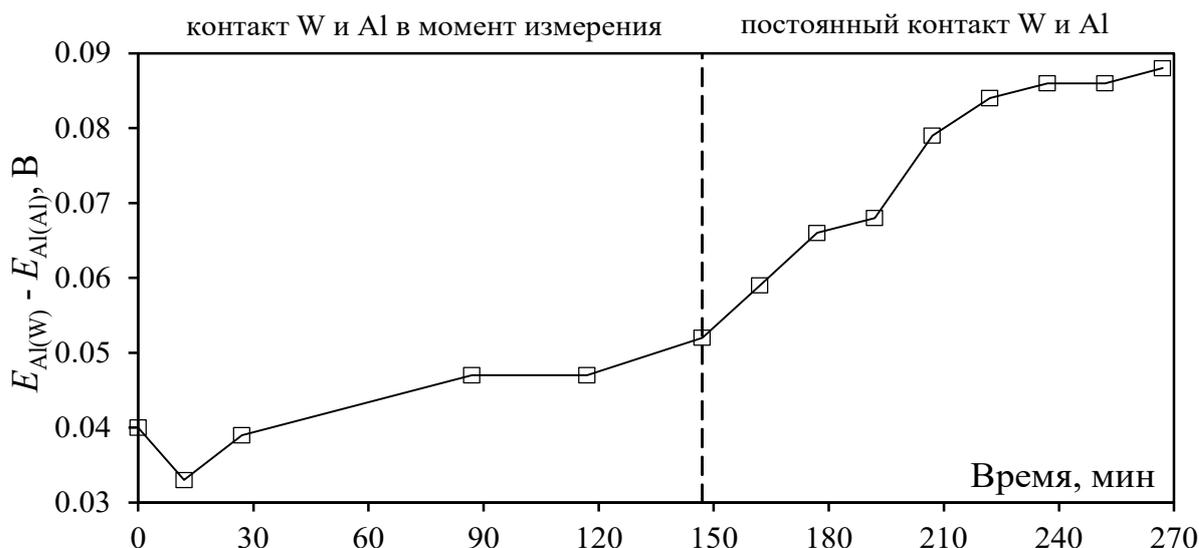


Рисунок 1.9 – Разность потенциалов между двумя алюминиевыми электродами с вольфрамовым и алюминиевым потенциалосъемниками в расплаве $NaF-AlF_3-Al_2O_3$ при $960^\circ C$ за вычетом термо-ЭДС между вольфрамом и алюминием (0.011 В) [52]

Аналогичная зависимость была получена при измерении разности потенциалов между алюминиевыми электродами с вольфрамовым и алюминиевым потенциалосъемниками в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ при температуре $750^\circ C$ (см. рисунок 1.10).

Стоит отметить, что во времени разность потенциалов между алюминиевыми электродами с разными потенциалосъемниками постоянно увеличивается, при этом

потенциал электрода с вольфрамовым потенциалосъемником всегда положительнее, поскольку активность алюминия в нем меньше.

Серия подобных результатов была получена в потенциометрических измерениях при варьировании пористости и размеров (диаметр и толщина стенки) корундовых чехлов, температуры измерений, диаметра вольфрамового потенциалосъемника.

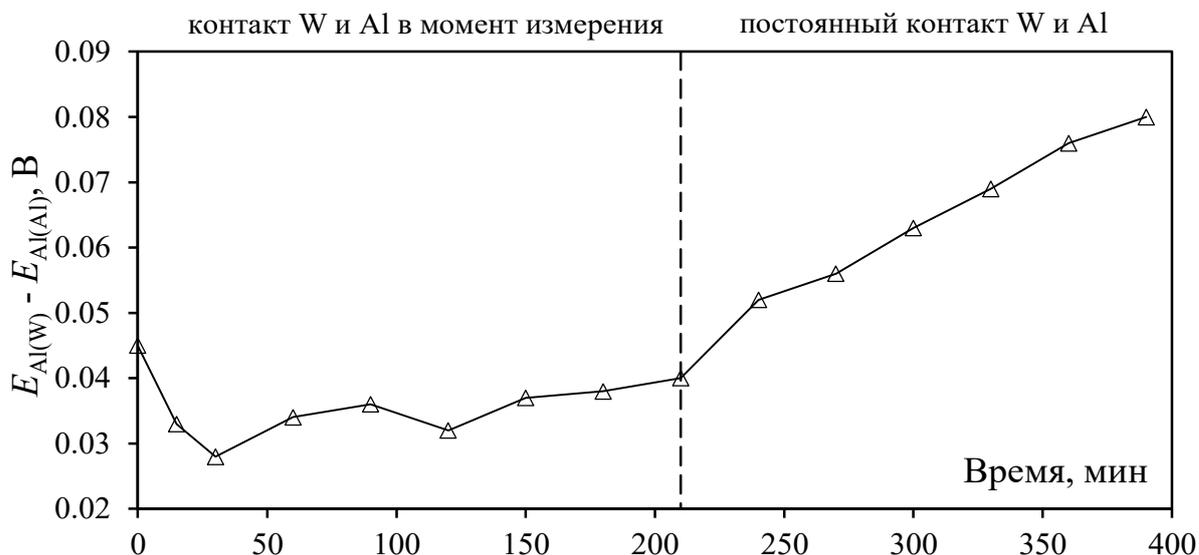


Рисунок 1.10 – Разность потенциалов между двумя алюминиевыми электродами с вольфрамовым и алюминиевым потенциалосъемниками в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ при $750^\circ C$ за вычетом термо-ЭДС между вольфрамом и алюминием (0.009 В) [52]

Некоторые из алюминиевых электродов с вольфрамовым потенциалосъемником по окончании измерений были разобраны (продольно распилены) с целью визуального осмотра состояния электрода и анализа содержания вольфрама в алюминии. Не смотря на то, что вольфрам имеет небольшую растворимость в алюминии ($\approx 0.02-2$ ат.% при $660-1000^\circ C$ [54]), химический анализ алюминия из электрода после длительного его использования показывает, что доля вольфрама в алюминии достигала 10 ат.% и выше, при этом вольфрамовый потенциалосъемник подвергся заметному растворению (уменьшение диаметра и длины) даже в условиях инертной атмосферы. По всей видимости, накопление интерметаллидных соединений в алюминии приводит к изменению (повышению) термо-ЭДС и омического сопротивления измерительной цепи, и, как следствие, нестабильности потенциала алюминиевого электрода.

1.5.2 Алюминиевый электрод с алюминиевым потенциалосъемником

Установление разности потенциалов ($\Delta E_{\text{Al(Al)}}$) между двумя одинаковыми алюминиевыми электродами с алюминиевыми потенциалосъемниками происходит за 1-2 часа в расплаве $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 960°C (при толщине чехла-диафрагмы до 2.5 мм с открытой пористостью 0.5-3 об.%). В расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при понижении температуры до $700\text{-}750^\circ\text{C}$ для электродов с аналогичными размерами это время составляет 1.5-5 часов. При этом, после неоднократного термоциклирования алюминиевого электрода предложенной конструкции потенциал его практически не меняется. Это подтверждается результатами, представленными на рисунке 1.11, где показана разность потенциалов между двумя алюминиевыми электродами, находившимися перед этим измерением в насыщенном по Al_2O_3 расплаве $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 960°C длительное время: один из них был использован в 4-х термоциклах с общим временем нахождения в расплаве более 40 ч, а второй электрод – в 2-х, общее время 10 ч. Разность потенциалов между ними не была абсолютно стабильной, однако за 11 ч изменилась с -0.009 до 0.006 В (на 15 мВ).

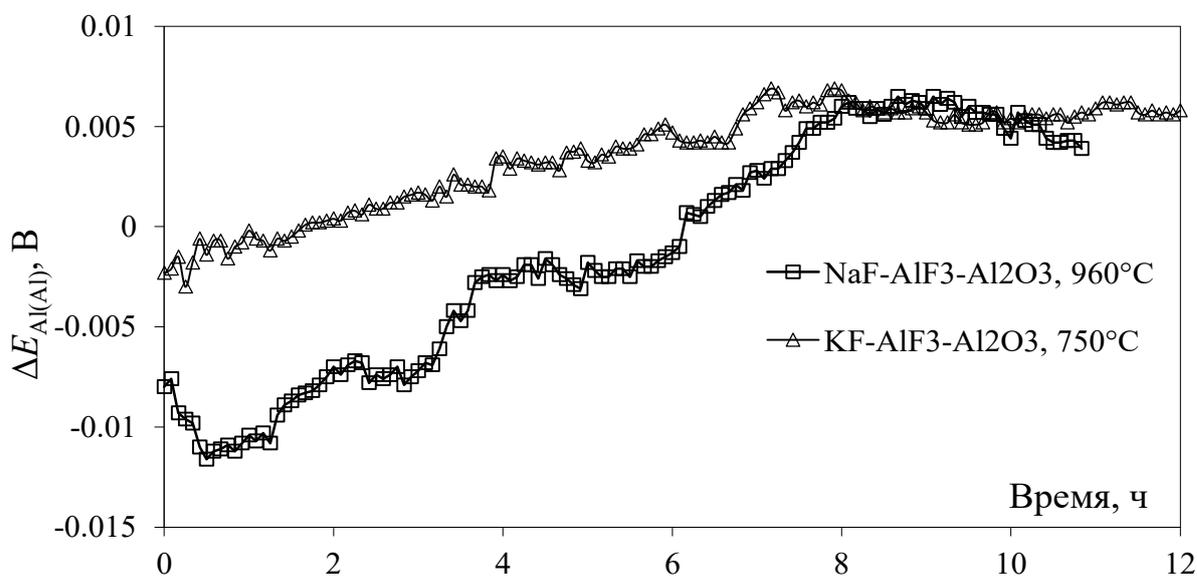


Рисунок 1.11 – Разность потенциалов между алюминиевыми электродами с алюминиевыми потенциалосъемниками в оксидно-фторидных расплавах при 750 и 960°C в ходе 3-го термоцикла измерений

Там же (см. рисунок 1.11) приведена разность потенциалов между одинаковыми алюминиевыми электродами в насыщенном по Al_2O_3 расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 750°C . Перед измерением электроды использовали для электрохимических измерений в указанном расплаве в 2-х термоциклах с общим временем нахождения в расплаве 18-20 ч.

Разность потенциалов между алюминиевыми электродами за 12 ч изменилась с -0.003 до 0.005 В (на 8 мВ).

После длительной эксплуатации в нескольких термоциклах алюминиевые электроды не подверглись заметным изменениям.

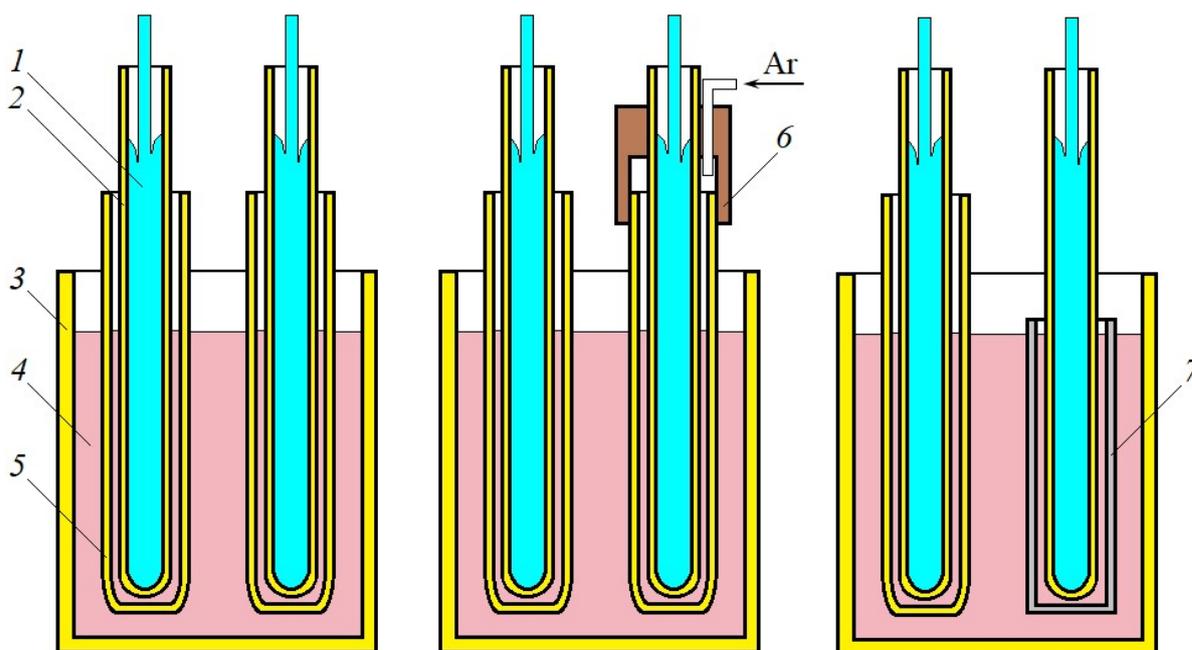
Итак, можно сделать вывод, что в сравнении с известными конструкциями алюминиевый электрод предложенной конструкции обладает заметно большей стабильностью и воспроизводимостью потенциала в оксидно-фторидных расплавах в области температур от 750 до 960°C . При этом, конструкция исключает вклад термо-ЭДС в измеряемый сигнал и не требует использования атмосферы инертного газа внутри алундового чехла-диафрагмы.

Влияние инертной атмосферы

Ранее при использовании алюминиевого электрода с потенциалосъемником из тугоплавкого металла была обнаружена зависимость его потенциала от атмосферы внутри алундового чехла-диафрагмы. Это объясняется тем, что в равновесии с металлическим алюминием в расплаве электрода находятся его ионы низшей валентности Al^+ [4-6]. Ввиду постоянного окисления этих ионов до Al^{3+} в окислительной атмосфере, установление электродного равновесия не наступает, и использование инертной атмосферы представляется необходимым условием. Однако, в горячей зоне электрода предлагаемой конструкции в газовая фаза внутри чехла практически отсутствует, и необходимость использования инертной атмосферы исключается.

С другой стороны, возникает вопрос о необходимости инертной атмосферы снаружи чехла, поскольку, как было отмечено выше, равновесие между алюминиевым электродом и исследуемым расплавом устанавливается в пленке электролита внутри и в порах алундового чехла-диафрагмы (см. рисунок 1.2). Влияние в этом случае оказывает концентрация субионов алюминия снаружи чехла электрода, поскольку устанавливается поток этих ионов через поры чехла. Степень влияния на потенциал окислительной газовой среды над расплавом определяется, вероятно, влиянием этой среды на интенсивность этого потока. Для определения степени этого влияния был проведен эксперимент в насыщенном по Al_2O_3 расплаве $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 960°C , в котором измеряли во времени разность потенциалов между двумя одинаковыми алюминиевыми электродами с алюминиевыми потенциалосъемниками, которые дополнительно были помещены в алундовые чехлы большего диаметра с целью создания инертной атмосферы снаружи чехла одного из исследуемых электродов (см. рисунок 1.12).

После установления стабильной разности потенциалов между электродами в диапазоне от +4 до -1 мВ (второй относительно первого), во второй была подана инертная атмосфера аргона. Потенциал второго электрода стал отрицательнее на ≈ 4 мВ, а разница потенциалов составила от 0 до -5 мВ (второй относительно первого), рисунок 1.13 – участок от 312 до 367 мин. Следовательно, влияние окислительной атмосферы на потенциал алюминиевого электрода оказалось не значительным.



1 – алюминий; 2, 3, 5 – алундовые детали; 4 – исследуемый расплав; 6 – пробка из вакуумной резины; 7 – чехол-диафрагма из графита

Рисунок 1.12 – Схемы ячеек для потенциометрических измерений

Влияние графитового чехла-диафрагмы

Поскольку использование алюминиевого электрода предложенной конструкции в не насыщенных по Al_2O_3 расплавах предполагает размещение электрода в дополнительном чехле-диафрагме из графита, необходимо понимать ее влияние на потенциал электрода. Влияние такой диафрагмы было изучено в продолжении эксперимента по изучению влияния атмосферы снаружи алундового чехла алюминиевого электрода на его потенциал. Для этого в измерительной ячейке дополнительно был размещен алюминиевый электрод в чехле-диафрагме из пористого графита толщиной 2 мм (см. рисунок 1.12). При замене в измерительной цепи электрода с атмосферой аргона снаружи чехла на электрод в графитовом чехле разность потенциалов изменилась на 25-28 мВ (участок от 360 до 480 мин на рисунке 1.13). Потенциал электрода с графитовым чехлом оказался отрицательнее на ≈ 28 мВ.

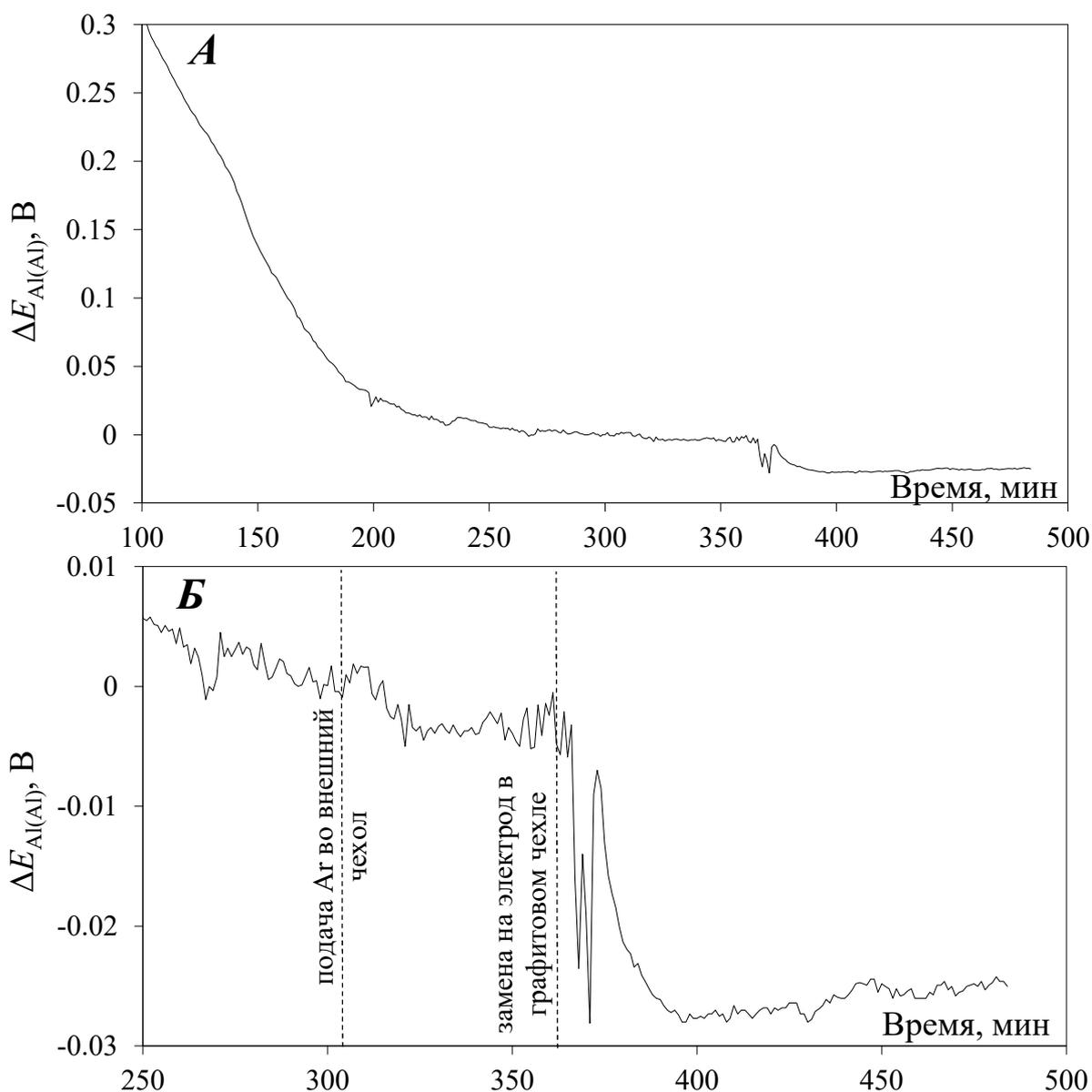


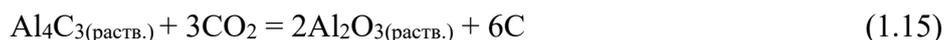
Рисунок 1.13 – Изменение разности потенциалов между алюминиевыми электродами:
 312-я мин – подача аргона во внешний чехол одного из алюминиевых электродов;
 360-я мин – замена алюминиевого электрода с атмосферой аргона во внешнем чехле на
 алюминиевый электрод в графитовом чехле

Причины этого заключаются в формировании на внутренней стенке графитового электронпроводящего чехла одного из возможных коротко-замкнутых элементов:

1) Карбид-углеродный элемент, образующийся в результате взаимодействия алюминия, диффундирующего из пор алундового чехла алюминиевого электрода, с графитовым чехлом по реакции:

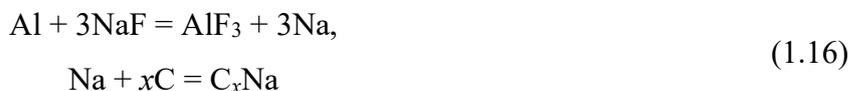


При этом наружная стенка является газовым CO/CO₂ электродом, и между стенками графитового чехла в порах возникает реакция:



стандартная ЭДС которой более 1 В.

2) Натрий-углеродный элемент, образующийся в результате межслойного внедрения натрия, восстановленного диффундирующим из электрода алюминием по реакции:



В результате формируется электрод, имеющий заметную активность натрия, и между стенками графитового чехла протекает токообразующая реакция:



3) Элемент алюминий-СО/СО₂(С). Здесь внутренняя стенка графита – это подложка электрода, имеющего окислительно-восстановительный потенциал среды, в которой растворен алюминий. Токообразующая реакция стенками графитового чехла:



Скачок потенциала на графитовой диафрагме в случае работы ее в качестве короткозамкнутого элемента может возникнуть исключительно при высокой скорости протекания реакции, т.к. по сути – это омическое падение напряжения (IR). Вероятно, в данном случае реализуется третий элемент, т.к. при высокой скорости протекания реакций (1.14) и (1.16) с внутренней стороны диафрагмы появлялись бы следы коррозии графита и включения карбида, которые обнаружены не были. Более того, при высокой скорости протекания реакции (1.15) произошло бы быстрое проникновение натрия на всю толщину графитового чехла-диафрагмы (2 мм).

Влияние пористости алундового чехла-диафрагмы

Относительно длительное (1.5 часа и более) установление стабильного значения потенциала алюминиевого электрода лимитируется медленной диффузией ионного расплава через поры алундового чехла-диафрагмы и, как следствие, медленным обратным потоком растворенного алюминия к внешней стенке чехла. Это подтверждается тем, что снижение температуры с 960 до 750°С при прочих равных параметрах (диаметр, толщина и пористость чехла), приводит к увеличению длительности установления потенциала алюминиевого электрода. Этот недостаток алюминиевого электрода предложенной конструкции может быть минимизирован за счет уменьшения толщины и увеличения открытой пористости алундового чехла. Для иллюстрации этого положения были проведены сравнительные измерения потенциала алюминиевого электрода, размещенного в алундовых чехлах с разной открытой пористостью.

На рисунке 1.14 представлены зависимости изменения потенциалов двух одинаковых алюминиевых электродов в насыщенном по Al_2O_3 расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 750°C , которые измеряли относительно потенциала одного газового CO/CO_2 электрода в ходе двух термоциклов (о поведении такого электрода речь пойдет ниже). При изготовлении алюминиевых электродов использовали алундовые чехлы одной партии внешним диаметром 12 мм, толщиной стенки 2 мм и открытой пористостью не более 0.5 об.%. Установление относительно стабильного значения потенциалов алюминиевых электродов заняло 5-8 часов, после чего их потенциалы более 18 часов оставались постоянными в пределах 1.291 ± 0.008 В (интервал 14–33 ч на рисунке 1.14). В ходе опыта в ячейку добавляли электролит исходного состава. После этого электроды были подняты над расплавом, а ячейка охлаждена до комнатной температуры. При повторном эксперименте с теми же электродами в той же ячейке (продолжение эксперимента во 2-м термоцикле) их потенциалы оказались не воспроизводимы (интервал 33.5–51 ч на рисунке 1.14).

Использование алундового чехла с большей открытой пористостью (2 об.%) толщиной 2 мм для изготовления алюминиевого электрода позволило сократить время установления стабильного значения его потенциала относительно потенциала газового CO/CO_2 электрода в насыщенном по Al_2O_3 расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 750°C до 3-х часов и добиться воспроизводимости потенциала при повторном использовании электрода (см. рисунок 1.15).

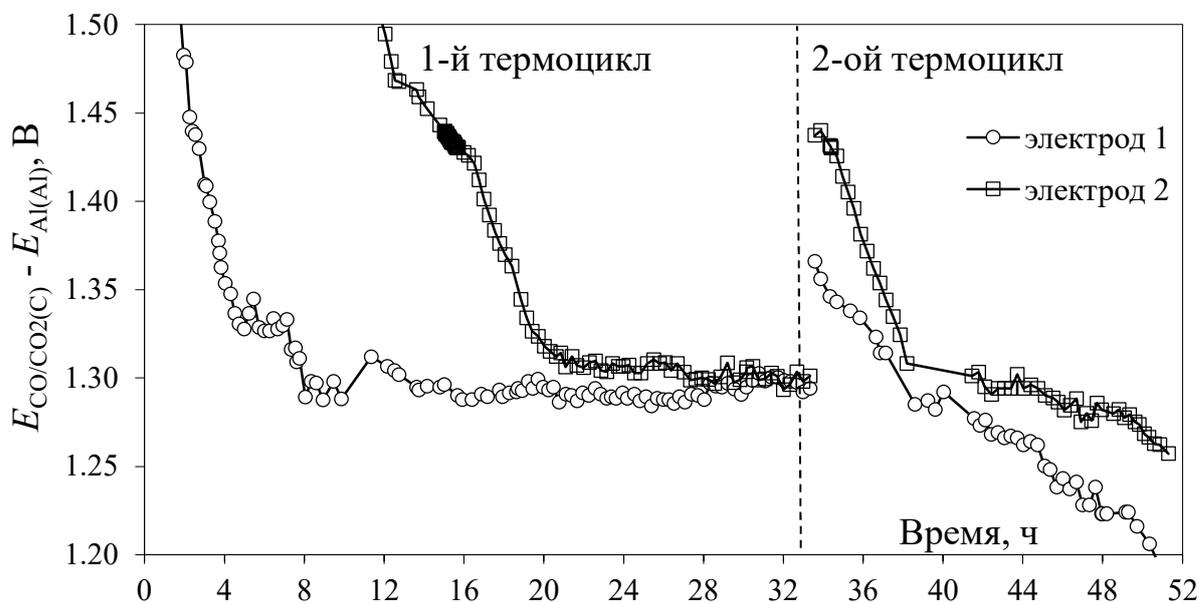


Рисунок 1.14 – Изменения потенциалов алюминиевых электродов относительно потенциала CO/CO_2 электрода в насыщенном по Al_2O_3 расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 750°C за вычетом термо-ЭДС между углеродом и алюминием (0.0015 В) [52]. Пористость алундовых чехлов электродов – не более < 0.5 об.%

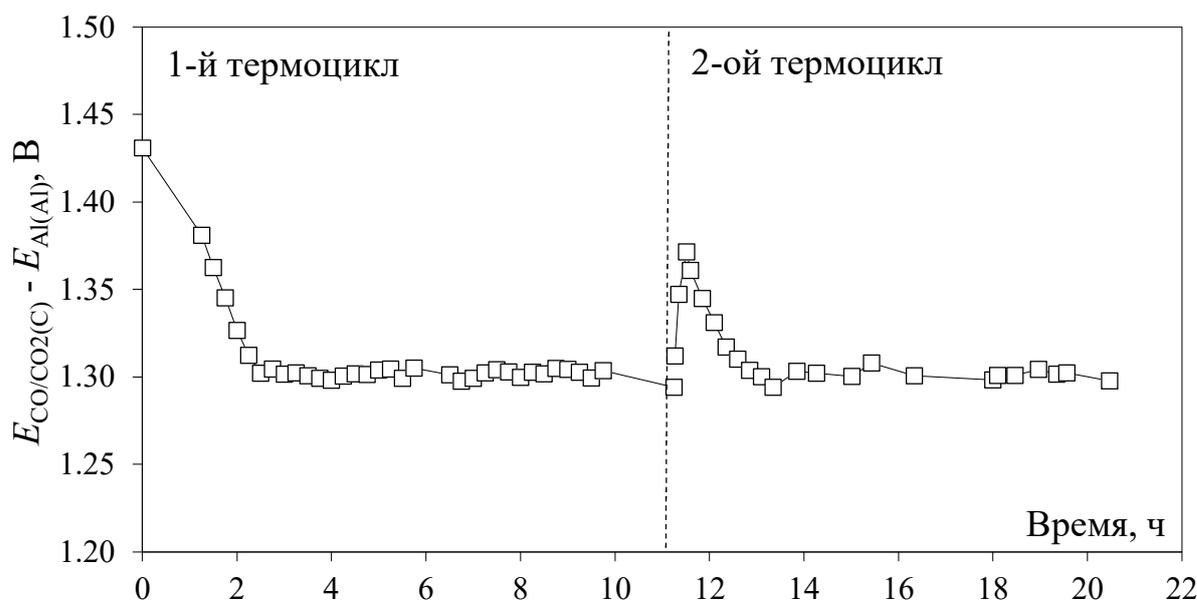


Рисунок 1.15 – Изменение потенциала алюминиевого электрода относительно потенциала CO/CO₂ электрода в насыщенном по Al₂O₃ расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃ при температуре 750°C за вычетом термо-ЭДС между углеродом и алюминием (0.0015 В) [52]. Пористость алундовых чехлов электродов – 2 об.%

Таким образом, можно сделать заключение, что алюминиевый электрод предложенной конструкции имеет стабильный и воспроизводимый потенциал по сравнению с ранее использованными алюминиевыми электродами, а активность раствора металлического алюминия в такой конструкции электрода наибольшая и близка к единице. К недостаткам электрода можно отнести относительно длительное установление стабильного значения его потенциала, особенно при температурах 700-750°C. Однако этот недостаток может быть минимизирован за счет увеличения открытой пористости и уменьшения толщины алундового чехла-диафрагмы электрода.

1.5.3 Газовый CO/CO₂ электрод

С целью установления влияния на потенциал продувки CO₂ через внутреннее пространство электрода было изучено поведение трех конструкций газовых CO/CO₂ электродов в диапазоне температур от 700 до 960°C в расплавах на основе систем NaF-AlF₃-Al₂O₃ и KF-AlF₃-Al₂O₃. Схемы конструкций приведены на рисунке 1.6. Для установления обратимости газовых CO/CO₂ электродов исследуемых конструкций их потенциал измеряли относительно алюминиевого электрода [53] (см. рисунок 1.5, Б) при разных температурах расплава.

Электрод с продувкой CO₂

В насыщенных по Al₂O₃ расплавах NaF-AlF₃-Al₂O₃ при температуре 960°C значение разности потенциалов между газовым CO/CO₂ электродом с продувкой CO₂ (≈2 мл/мин) и алюминиевым электродом ($E_{\text{CO/CO}_2(\text{C})} - E_{\text{Al(Al)}}$) было стабильным лишь в течение 2-3х часов и составляло 1.13 ± 0.01 В (см. рисунок 1.16). В ненасыщенных по Al₂O₃ расплавах (2 – 5 мас.% Al₂O₃) при 960°C значение разности потенциалов между этими же электродами было крайне нестабильно и изменялось от 1.08 до 1.21 В (см. рисунок 1.17). Стабильность повышалась при увеличении концентрации Al₂O₃ в расплаве, что согласуется с данными относительно работы газовых CO/CO₂ электродов, выполненными ранее [79]. Нестабильность может возникать вследствие растворения (взаимодействия) алундовых чехлов-диафрагм с исследуемыми расплавами, ненасыщенными по Al₂O₃, а также нестабильностью состава газовой фазы во внутреннем пространстве CO/CO₂ электрода вследствие даже незначительного колебания скорости продуваемого через электрод CO₂. Это согласуется с результатами термодинамических расчетов, приведенных в Таблице 1.1.

После длительных измерений на углеродном потенциалосъемнике и графитовой трубке для подачи CO₂ в электрод (см. рисунок 1.6, Б) были отмечены следы окисления. Следовательно, углерод взаимодействовал с подаваемым CO₂, при этом шел процесс установления равновесия (1.13). В работе [82] отмечалось, что при 1000°C потенциал газового CO/CO₂ электрода переставал зависеть от скорости продувания CO₂, при ее значении выше 30 мл/мин. Вероятно, при такой скорости продувки состав газовой фазы не успевает заметно сместиться в сторону равновесного состава по реакции (1.13).

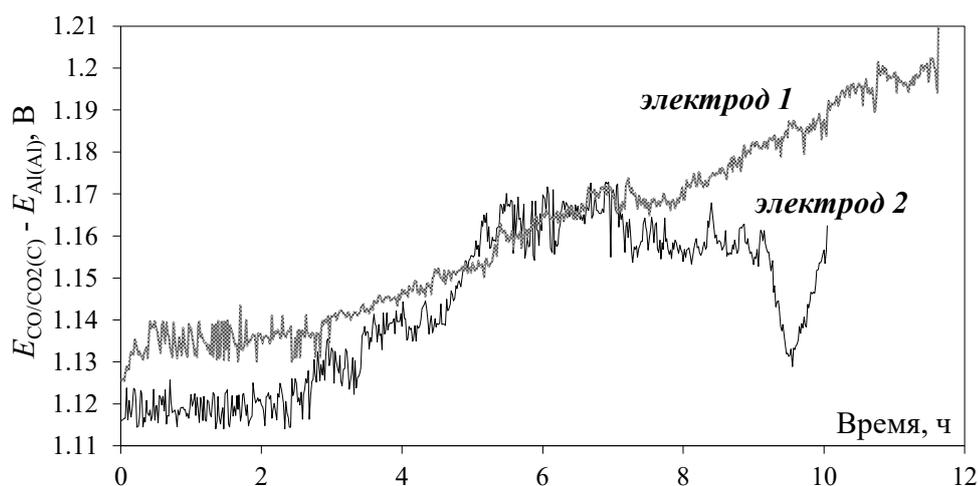


Рисунок 1.16 – Изменение потенциала газовых CO/CO₂ электродов в насыщенном по Al₂O₃ расплаве NaF-AlF₃-Al₂O₃ при температуре 960°C относительно потенциала алюминиевого электрода за вычетом термо-ЭДС между углеродом и алюминием (0.0015 В) [52]. Пористость алундовых чехлов электродов – 2 об.%

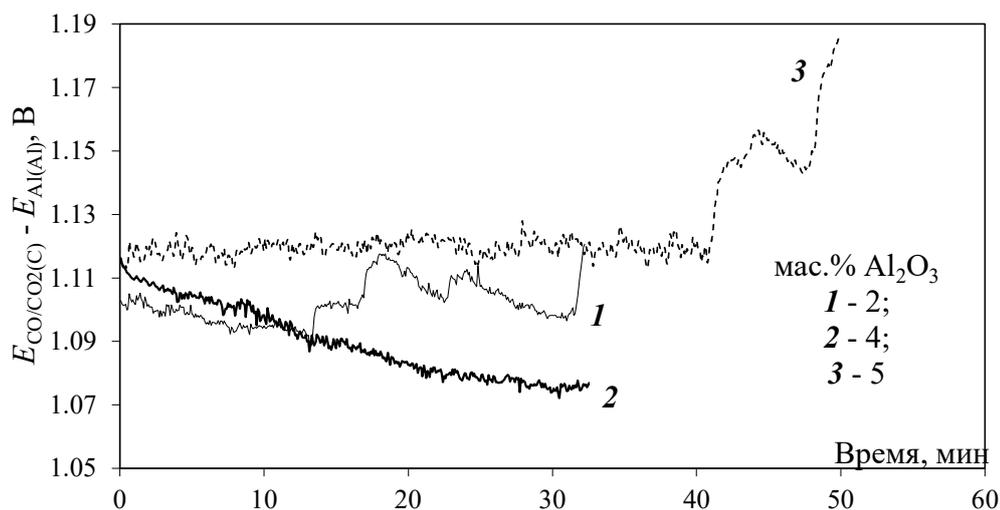


Рисунок 1.17 – Изменение потенциала газовых CO/CO₂ электродов в ненасыщенных по Al₂O₃ расплавах NaF-AlF₃-Al₂O₃ при температуре 960°C относительно потенциала алюминиевого электрода за вычетом термо-ЭДС между углеродом и алюминием (0.0015 В) [52]. Пористость алундовых чехлов электродов – 2 об.%

Как показано выше (см. рисунки 1.15 и 1.16), в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃ при более низкой температуре (750-760°C) работа газового CO/CO₂ электрода с продувкой CO₂ (≈2 мл/мин) оказалась более стабильной. Потенциал его относительно потенциала алюминиевых электродов в нескольких термоциклах оставался постоянным и составлял 1.302 ± 0.006 В. При этом следов окисления углеродных деталей газового CO/CO₂ электрода в данном эксперименте, как при 960°C, не наблюдалось.

Капсулированный электрод без продувки CO₂

Для повышения стабильности потенциала газового CO/CO₂ электрода состав атмосферы в нем должен быть близким к равновесному по реакции 1.13. Это может обеспечиваться за счет подачи во внутреннее пространство электрода равновесной при температуре измерений смеси CO и CO₂, соотношение газов в которой определяется конкретной температурой измерений, либо обеспечением в внутреннем пространстве электрода самоорганизующейся равновесной смеси газов CO и CO₂. Для этого был предложен капсулированный газовый CO/CO₂ электрод (см. рисунок 1.6, В), контакт с внешней атмосферой которого осуществляется только через поры алундового чехла-диафрагмы. Полагаем, что в этом случае стабильность потенциала такого электрода будет достигаться при условии превышения скорости установления равновесия (1.13) над интенсивностью массообмена в порах чехла электрода.

На рисунке 1.19 приведены зависимости потенциала капсулированного газового CO/CO₂ электрода, измеренного относительно потенциала алюминиевого электрода в насыщенных по Al₂O₃ расплавах NaF-AlF₃-Al₂O₃ и KF-AlF₃-Al₂O₃ при температуре 960 и 750°C, соответственно. Сравнивая приведенные результаты с зависимостями, представленными на рисунках 1.15-1.17, можно сделать вывод о том, что потенциал капсулированного газового CO/CO₂ электрода при температуре 960°C более стабилен в сравнении с потенциалом CO/CO₂ электрода с продувкой CO₂ через газовое пространство электрода. Разброс значений потенциала электрода составил 1.280 ± 0.004 и 1.086 ± 0.003 В при 750 и 960°C, соответственно.

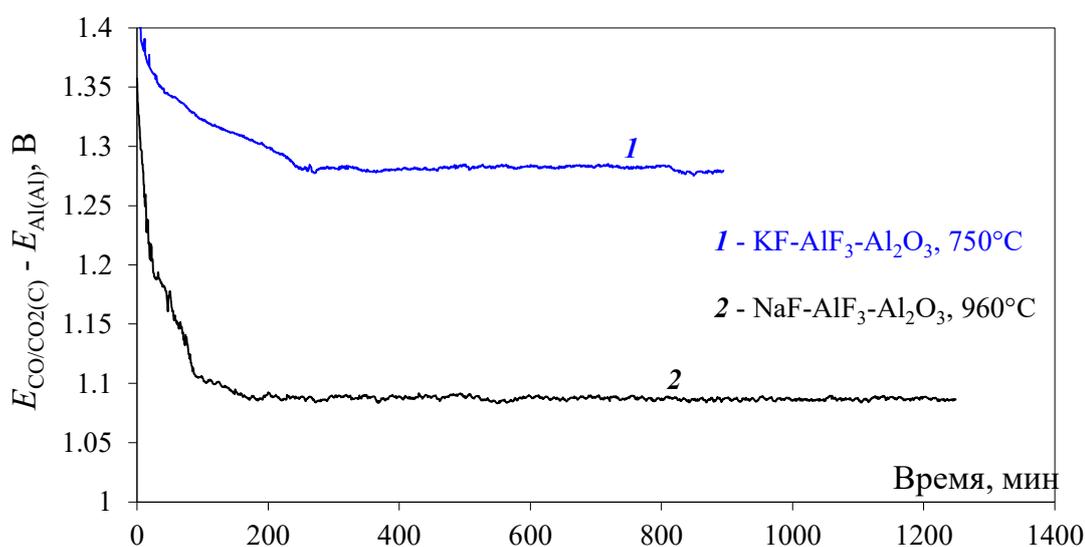


Рисунок 1.18 – Изменение потенциала капсулированного газового CO/CO₂ электрода в насыщенных по Al₂O₃ расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ и NaF-AlF₃-Al₂O₃ при температуре 750 и 960°C относительно потенциала алюминиевого электрода за вычетом термо-ЭДС между углеродом и алюминием (0.0015 В) [52]. Пористость алундовых чехлов электродов – 2 об.%

Обратимость газового CO/CO₂ электрода

Проверка обратимости и стабильности газового CO/CO₂ электрода с продувкой CO₂ (см. рисунок 1.6, Б) заключалась в измерении его потенциала относительно потенциала алюминиевого электрода в диапазоне температур от 700 до 960°C и сравнении с теоретическими значениями ЭДС цепи (1.8). Результаты измерений среднего значения потенциала газового CO/CO₂ электрода, а также диапазоны его колебаний представлены на рисунке 1.19. Там же линиями представлены расчетные зависимости для разного состава газа в газовом CO/CO₂ электроде: чистый CO₂ (при двух активностях Al₂O₃ в расплаве) и равновесная смесь газов CO и CO₂ по реакции (1.13).

Во всем исследованном температурном интервале (см. рисунок 1.19) значение потенциала CO/CO_2 электрода с продувкой CO_2 (≈ 2 мл/мин) не выходит за пределы теоретического диапазона его нестабильности (вызванной неопределенностью состава газа в газовом пространстве электрода: от чистого CO_2 до равновесной смеси) и практически соответствует значению потенциала обратимого электрода для случая газовой среды, состоящей только из CO_2 . С ростом температуры разброс значений потенциала CO/CO_2 электрода растет, что может быть связано с увеличением константы скорости реакции (1.13) и изменением состава газовой фазы в электроде при сохранении скорости потока CO_2 .

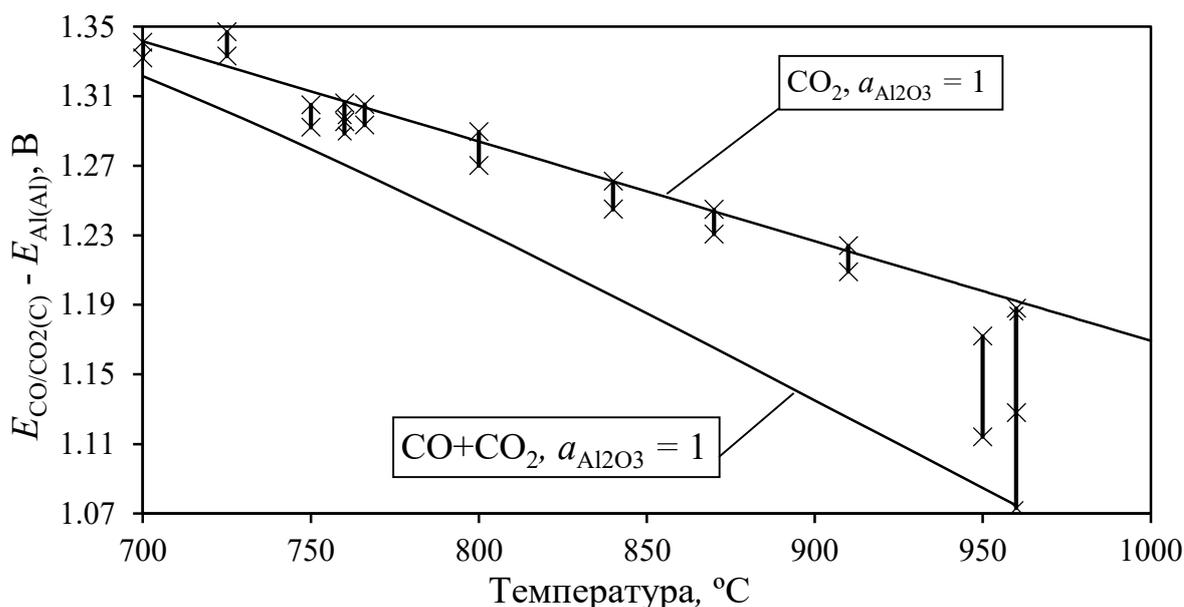


Рисунок 1.19 – Экспериментальные значения (×) и расчетные (линии) температурные зависимости потенциала газового CO/CO_2 электрода с продувкой CO_2 относительно потенциала алюминиевого электрода

С этой точки зрения разброс значений потенциала CO/CO_2 электрода с закрытым газовым пространством (см. рисунок 1.6, Г), в котором присутствует смесь CO и CO_2 , близкая по составу к равновесному по реакции (1.13) при конкретной температуре, должен быть меньше.

На рисунке 1.20 представлены результаты серии экспериментов, в которой газовое пространство CO/CO_2 электрода было изолировано и сосредоточено в небольшом замкнутом объеме, 12-15 см³. Потенциал капсулированного электрода оказался наиболее стабильным. Средние экспериментальные значения близки к соответствующим значениям аппроксимирующей линейной функции, которая построена с учетом экспериментальных значений от 750 до 1000°C:

$$E_{\text{CO/CO}_2(\text{C})} - E_{\text{Al(Al)}} = 1.9472 - 0.0008889t \pm 0.008 \text{ В} \quad (1.19)$$

где t – температура измерений, °С.

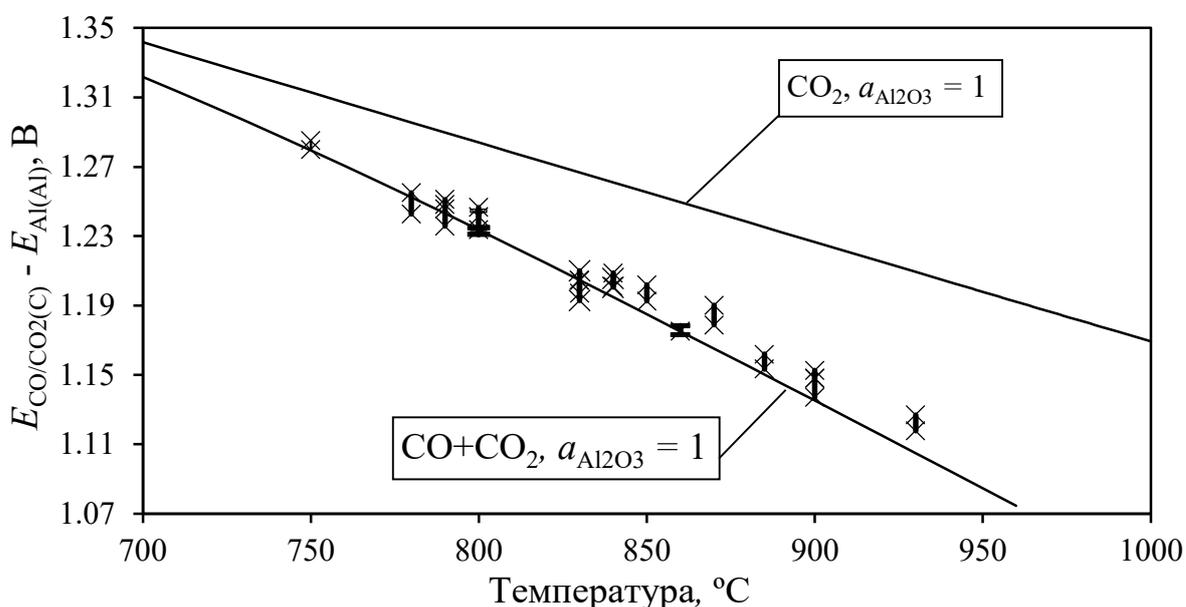


Рисунок 1.20 – Экспериментальные значения (×) и расчетные (линии) температурные зависимости потенциала капсулированного газового CO/CO₂ электрода без продувки CO₂ относительно потенциала алюминиевого электрода

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что капсулированный CO/CO₂ электрод является обратимым газовым электродом, потенциал которого определяется парциальным давлением газов CO и CO₂, а также активностью Al₂O₃ в расплаве. Экспериментальные значения ЭДС цепи (1.8) с данным электродом во всем интервале измеренных температур близки к соответствующим термодинамическим значениям. Некоторое отклонение аппроксимирующей функции от расчетной зависимости, характеризующей потенциал CO/CO₂ электрода с равновесной смесью CO/CO₂, может быть связано с заниженным значением активности Al₂O₃ в исследуемом расплаве и неполной изоляцией газового пространства CO/CO₂ электрода от внешней среды, поскольку возможен газообмен через открытые поры алундового чехла электрода.

Измерение потенциала CO/CO₂ электрода относительно потенциала кислородного электрода

Для подтверждения электродной функции газового CO/CO₂ электрода, обратимого по значениям парциальных давлений CO и CO₂, был проведен эксперимент, в котором измеряли разность потенциалов $E_{\text{O}_2/\text{O}_2(\text{Pt})} - E_{\text{CO/CO}_2(\text{C})}$ между капсулированным CO/CO₂ электродом и

кислородным $O^{2-}/O_2(Pt)$ электродом в насыщенном по Al_2O_3 расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ при температуре $780^\circ C$. Для этого алундовый тигель с исследуемым расплавом и электродами размещали в герметичной кварцевой реторте с контролируемой атмосферой аргона либо кислорода.

На рисунке 1.21 показано влияние состава атмосферы (Ar, O_2) в кварцевой реторте на величину разности потенциалов $E_{O_2/O_2(Pt)} - E_{CO/CO_2(C)}$. В условиях продувки аргона через кварцевую реторту разность потенциалов установилась на значении 0.331 ± 0.002 В, что указывает на низкое парциальное давление кислорода в реторте. При этом, попадание незначительного количества воздуха в кварцевую реторту при ее кратковременной (1-2 с) разгерметизации приводило к увеличению разности потенциалов на 0.15 В (см. рисунок 1.21). При замене аргона в кварцевой реторте на кислород разность потенциалов резко увеличивалась до значения 0.75-0.78 В, после чего в течение часа повышалась и стабилизировалась на значении 0.857 ± 0.003 В.

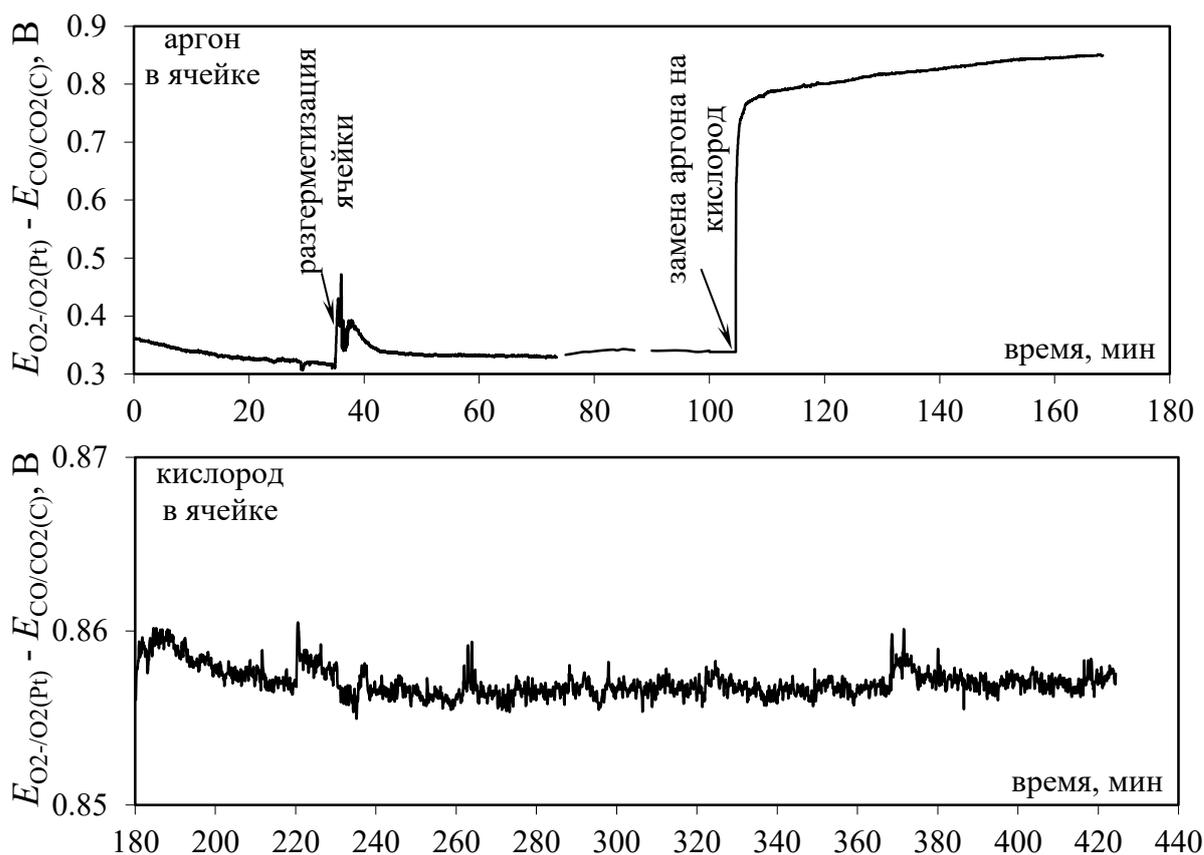
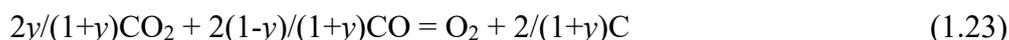
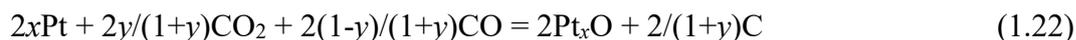


Рисунок 1.21 – Разность потенциалов между капсулированным CO/CO_2 электродом и кислородным $O^{2-}/O_2(Pt)$ электродом в насыщенном по Al_2O_3 расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ при температуре $780^\circ C$

Для расчета термодинамической разности потенциалов запишем измерительную электрохимическую цепь с кислородным и CO/CO₂ газовыми электродами. В оксидно-фторидных расплавах платина может выступать как в качестве электрода второго рода, так и в качестве подложки газового кислородного электрода [95-97]. Рассмотрим оба случая: окисление платины до соединения Pt_xO и окисление кислородсодержащих ионов до O₂:



Соответствующие токообразующие химические реакции в измерительных цепях:



где x – стехиометрический коэффициент, y и $(1-y)$ – парциальные давления CO₂ и CO в CO/CO₂ электроде, соответственно. Соотношение y и $(1-y)$ определяется температурной зависимостью равновесия по реакции (1.12).

При температуре эксперимента (780°C) $y = 0.149$ [81]. С учетом этого расчетное значение разности потенциалов $E_{O_2/O_2(Pt)} - E_{CO/CO_2(C)}$ для реакции (1.22) при 780°C составило 0.778 В. Экспериментальное значение $E_{O_2/O_2(Pt)} - E_{CO/CO_2(C)}$ изменялось в диапазоне от 0.78 до 0.86 В и установилось на величине 0.86 В (см. рисунок 1.21). Таким образом, в начальный момент времени после замены атмосферы в реторте на кислород измеренная разность потенциалов (0.75-0.78 В) была близка к термодинамическому значению разности потенциалов между газовыми кислородным и CO/CO₂ электродом. Повышение разности потенциалов при дальнейшей продувке кварцевой реторты кислородом можно объяснить адсорбцией атомарного кислорода на платине [98, 99] и образованием устойчивых оксидов Pt_xO при температуре измерений [99, 100]. В результате может возникать пересыщение кислорода или изменение функции кислородного электрода.

Заметим, что различие энергий Гиббса реакций (1.22) и (1.23) равно энергии Гиббса $\Delta G_{T,a}$ реакции химического окисления платины до оксида Pt_xO,



величина которой зависит от активностей исходных и конечных продуктов. Запишем уравнение изотермы реакции (1.24):

$$\Delta G_{T,a} = RT \ln(P/K), \quad (1.25)$$

$$P = a_{Pt_xO}^{2x} / a_{Pt}^{2x} p_{O_2}, \quad \Delta G_{T,a}^0 = RT \ln(1/K)$$

где a – активности компонентов; p_{O_2} – парциальное давление кислорода, атм; K – константа равновесия; P – произведение, по внешнему виду аналогично выражению для K . Различие между K и P в физическом смысле: в K входят равновесные активности, в P – любые текущие значения активностей, от которых зависит «текущее» значение $\Delta G_{T,a}$.

Полагая, что платина, контактирующая с оксидно-фторидным расплавом и атмосферой кислорода принимает функцию кислородного электрода, можно сделать вывод, что потенциал газового CO/CO_2 электрода определяется соотношением парциальных давлений CO и CO_2 внутри чехла электрода.

1.6 Заключение к главе 1

С целью выбора электродов сравнения для электрохимических измерений в расплавах на основе $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ выполнен краткий анализ имеющихся конструкций электродов сравнения для измерений в оксидно-фторидных расплавах. На основании выполненного анализа предложены новые конструкции алюминиевого и газового CO/CO_2 электрода.

Проведен сравнительный экспериментальный анализ работы предложенных и имеющихся конструкций электродов сравнения в расплавах на основе систем $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне температур от 700 до 960°C. Показана обратимость, воспроизводимость и стабильность электродов сравнения предложенных конструкций; выявлены особенности их функционирования в условиях длительной эксплуатации в исследуемых расплавах, в частности, в легкоплавких расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Алюминиевый электрод предложенной конструкции характеризуется длительным установлением потенциала: 1-2 часа в расплавах $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 960°C и 2-5 часов в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 750°C (в зависимости от пористости и толщины алунового чехла электрода). После этого значение потенциала алюминиевого электрода стабилизируется в пределах ± 0.008 В и воспроизводится при повторном использовании электрода после охлаждения до комнатной температуры.

Газовые CO/CO_2 электроды характеризуются мгновенной стабилизацией потенциала, измеренного относительно алюминиевого электрода, его обратимостью и воспроизводимостью в исследованных расплавах на основе систем $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне температур от 700 до 960°C. При этом наибольшей стабильностью потенциала обладает капсулированный газовый CO/CO_2 электрод предложенной конструкции, во внутреннем пространстве которого формируется смесь CO и CO_2 равновесного состава при конкретной температуре измерений.

На основании проведенных потенциометрических измерений алюминиевый и газовый CO/CO_2 электроды предложенных конструкций выбраны для использования их в качестве электродов сравнения для изучения кинетики и механизма катодного и анодного процесса в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ГЛАВА 2. АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $KF-AlF_3-Al_2O_3$

В действующем производстве алюминия электролизом криолит-глиноземного расплава используют предварительно обожженные или самообжигающиеся углеродные аноды [4-6], окисление которых сопровождается стадиями адсорбционно-десорбционного характера - образования промежуточных соединений C_xO на поверхности углерода и их разложения с выделением CO либо CO_2 в зависимости от температуры и анодной плотности тока [79-84]. Прочность соединений C_xO обуславливает относительно высокое анодное перенапряжение (0.1-0.2 В) и определяет скорость окисления углерода в криолит-глиноземном расплаве при температурах около $1000^\circ C$. Помимо электрохимического окисления углеродные аноды подвергаются химическому горению при повышенных температурах ($300-960^\circ C$), что приводит к дополнительному расходу углерода и образованию большего объема парниковых газов (CO и CO_2).

Многочисленные попытки замены углеродных анодов на металлические, керамические и керамо-металлические (керметы) аноды, на которых при электролизе криолит-глиноземного расплава выделяется кислород (кислородвыделяющие аноды), были начаты еще в 1930-х годах. Однако до настоящего времени не разработан анод из одновременно доступного и стойкого к воздействию оксидно-фторидного расплава и высокой температуры [101-111]. Наилучшая стойкость была достигнута для сплавов на основе $Cu-Fe-Ni$ и керметов $Cu-NiFe_2O_4$. Скорость их коррозии в лабораторных электролизерах в лучших случаях составила 3-5 см/год [103, 106]. Компанией Alcoa был проведен электролиз криолит-глиноземного расплава с использованием анода $Cu-(NiO/FeO)$ в опытно-промышленном электролизере с силой тока 6 кА; скорость коррозии анода составила 1.8 см/год, при этом электролиз длился только 265 часов [85]. Для получения алюминия приемлемой чистоты скорость коррозии кислородвыделяющего анода не должна превышать 0.5-1 см/год [103, 106].

С другой стороны, для электролитического производства алюминия активно изучается возможность применения электролитов на основе расплавленных систем $MF-AlF_3-Al_2O_3$ (где $M = Li, Na, K$) с пониженной температурой плавления [112-121]. Преимущественно внимание было уделено электролитам на основе системы $KF-AlF_3-Al_2O_3$, обладающей наибольшей растворимостью и скоростью растворения Al_2O_3 [7-9, 122-124]. Согласно работам [125-130], скорость коррозии кислородвыделяющих анодов $Cu-Fe-Ni$ и керметов $Cu-NiFe_2O_4$ при электролизе расплавов $KF-AlF_3-Al_2O_3$ с температурой $750-800^\circ C$ составила 0.5-2.0 см/год.

Резюмируя вышенаписанное, можно отметить, что актуальными представляются исследования, направленные на установление закономерностей анодного процесса на

кислородвыделяющих анодах в легкоплавких расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. В то же время сохраняется интерес к изучению анодного процесса на углеродных анодах, поскольку снижение температуры позволит снизить скорость химического окисления углерода, и технология получения алюминия с использованием углеродных анодов в легкоплавком расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в условиях экономии материалов окажется более эффективной.

В настоящее время в литературе представлено большое число работ, посвященных изучению анодных процессов на углеродных и кислородвыделяющих анодах при электролизе криолит-глиноземного расплава в области температур $950\text{-}1050^\circ\text{C}$ [4], в то время как изучение легкоплавких расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ было сосредоточено на измерении их физико-химических свойств [131-135] и демонстрации принципиальной возможности получения алюминия при электролизе данных расплавов с использованием кислородвыделяющих анодов [136-141].

В связи с этим, целью данной главы являлось изучение закономерностей анодных процессов на углеродном и кислородвыделяющем аноде в легкоплавких расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от условий электролиза (температура, соотношение $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$, добавки NaF). Для получения фундаментальных представлений об анодном процессе на кислородвыделяющем аноде в качестве основного материала анода выбрана платина, которая представляется относительно устойчивой к окислению в исследуемых расплавах; в качестве основного материала углеродного анода - стеклоуглерод, обладающий воспроизводимыми поверхностными характеристиками. Для сравнительного анализа были получены анодные поляризационные зависимости на спектрально чистом углероде и золоте.

2.1 Анодные процессы в оксидно-фторидных расплавах

Согласно установившимся представлениям о горении углерода [4, 79, 101], анодное окисление сопровождается образованием промежуточных соединений C_xO на поверхности углерода и выделением монооксида CO либо диоксида CO_2 . При низких температурах поглощение кислорода поверхностью углерода является физической адсорбцией, в то время как при повышении температуры кислород начинает химически взаимодействовать с углеродом. В результате образуется промежуточное соединение C_xO с переменным составом в зависимости от структуры углерода и давления кислорода на его поверхности. При малых давлениях кислорода следует ожидать образование кето-групп, при больших – пероксидных групп. Соответственно, при разрыве связей между атомами углерода будет выделяться CO либо CO_2 . Отмечается также, что наряду с поверхностными соединениями кислород способен растворяться в решетке углерода.

Распад промежуточных соединений C_xO или десорбция продуктов окисления является скоростью определяющим фактором суммарного процесса окисления углерода [79]. С учетом этого, анодное окисление углерода принято записывать как последовательность физико-химических процессов [23, 121, 142-145]:

- транспорт кислородсодержащих электроактивных анионов [146-150] из объема оксидно-фторидного расплава к поверхности углеродного анода:



- электрохимическое окисление анионов на поверхности углеродного анода с образованием промежуточных хемосорбированных соединений C_xO :



- электрохимическая десорбция хемосорбированного кислорода в виде CO_2 по реакции:



- распад промежуточных соединений C_xO (химическая десорбция хемосорбированного кислорода в виде CO_2) по реакции:



Суммарную реакцию при электролизе оксидно-фторидного расплава с углеродным анодом можно написать следующим образом:



Расходы на углерод составляют значительную долю в себестоимости алюминия, и вопрос о потерях углерода является важным для практики электролиза. Теоретически, расход углерода определяется соотношением CO_2 и CO в анодных газах: при выделении CO_2 теоретический расход углерода на 1 кг алюминия составит 0.333 кг, при выделении CO - 0.666 кг. При электролизе криолит-глиноземного расплава обычно выделяется смесь CO_2 и CO с содержанием последнего от 40 до 60 %. Однако проведенные на заводских электролизерах и в лабораторных ячейках эксперименты, дают четкие доказательства того, что первичным газом является CO_2 при плотности тока выше 0.05 A/cm^2 на аноде выделяется преимущественно CO_2 [79, 151, 152]. Это объясняется тем, что по мере повышения плотности тока на аноде происходит пересыщение по кислороду. Учитывая, что анодная плотность тока на действующем электролизере на порядок превышает значение 0.05 A/cm^2 можно считать, что первичным газом при анодном окислении углерода является CO_2 .

Значительное количество CO на выходе из электролизеров объясняется:

- взаимодействием CO_2 с растворенным в электролите алюминием по реакции:



- реакцией Будуара (1.13) [79, 85].

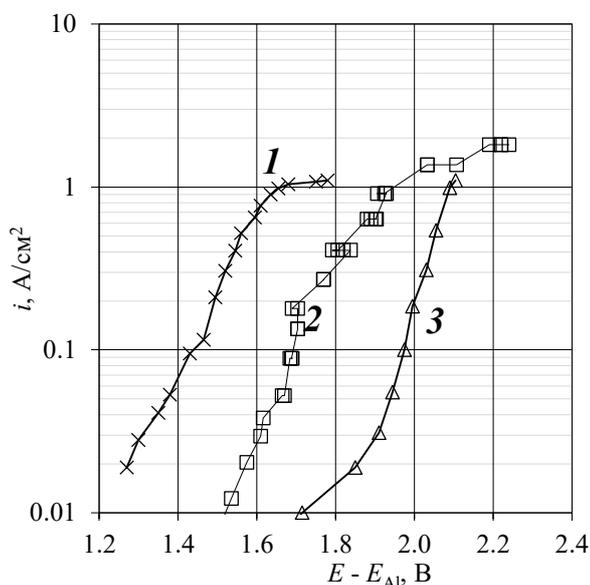
Прочность промежуточных соединений и экранирование поверхности анода приводят к тому, что анодное перенапряжение составляет значительную долю (до 15 %) падения напряжения на промышленном электролизере. Следовательно, изучение закономерностей анодного процесса на углеродном аноде требует особого внимания как при температуре электролиза криолит-глиноземного расплава, так и при понижении температуры до 750-800°C.

Впервые образование промежуточных соединений на аноде и замедленность их распада было названо причиной высокого анодного перенапряжения в работе [79]. Отмечено, что из-за энергетической неоднородности поверхности анода при потенциалах, близких к равновесным, атомы кислорода в составе соединений C_xO преимущественно сорбируются на наиболее активных центрах, в которых атомы углерода связаны между собой наиболее слабо. Поэтому связь кислород-углерод оказывается самой прочной, что отвечает их связи в CO_2 . При увеличении анодной плотности тока в процесс вовлекаются менее активные участки анода, для которых в соединениях C_xO силы связи кислород-углерод становятся слабее. Активность кислорода в этих соединениях больше, чем в CO_2 , и потенциал анода сдвигается в положительную сторону. Этот сдвиг будет тем сильнее, чем выше плотность тока. Кроме того, перенапряжение зависит от структуры угольного анода: чем более развита его поверхность, на которой происходит электрохимический процесс, тем меньше фактическая плотность тока и ниже перенапряжение. Важную роль играет также внутренняя структура анода: чем прочнее связь атомов углерода в решетке, тем медленнее десорбция комплексов с поверхности анода и больше перенапряжение.

Кратко рассмотрим имеющиеся результаты электрохимических измерений [4, 47, 153-160], дающих представление о кинетике и механизме анодного процесса на углероде в криолит-глиноземном расплаве при температуре 960°C и выше. Стационарные поляризационные зависимости, характеризующие кинетику анодного процесса на разных углеродных материалах в криолит-глиноземном расплаве при температуре 960-1000°C, приведены на рисунке 2.1. Видно, что при промышленных анодных плотностях тока (0.7-1.0 А/см²) перенапряжение составляет 0.3-0.4 В, причем на зависимостях имеются перегибы, связанные с протеканием анодного процесса в две электродные стадии (2.2) и (2.3).

В работах [155-157] анодный процесс на углероде в криолит-глиноземном расплаве изучен методом циклической хроновольтамперометрии в зависимости от скорости развертки потенциала. На вольтамперограммах [155, 157] был зафиксирован один анодный пик, при этом плотность тока пика растет, а потенциал пика смещается в область положительных значений при увеличении скорости развертки потенциала от 0.005 до 1 В/с. Это указывает на то, что процесс не является электрохимически обратимым и протекает в условиях диффузионных затруднений, осложненных другими процессами. При высоких (20-100 В/с [156]) скоростях

развертки потенциала на вольтамперограммах появляются дополнительные пики, связанные с окислением кислородсодержащих и фторсодержащих ионов до CO_2 , COF_2 , CF_4 и т.п. [4, 156].



1 – обожженный углеродный анод [153], 2 – стеклоуглерод [47], 3 – промышленный анод [154]

Рисунок 2.1 – Стационарные поляризационные зависимости, полученные на разных углеродных анодах в криолит-глиноземном расплаве

На диффузионную природу анодного процесса на углеводе указывает появление четкого переходного времени на хронопотенциограммах, полученных в криолит-глиноземном расплаве [158]. При этом в зависимости от материала анода и условий поляризации анодный процесс может быть осложнен электрохимической десорбцией продуктов реакции и химическими реакциями в расплаве [4, 158]. При изучении анодного процесса на углеводе в криолит-глиноземном расплаве при помощи импедансометрии сделан вывод о значительном вкладе распада промежуточных соединений в общее перенапряжение [159, 160].

Эксперименты с использованием вращающегося электрода [4-6], а также существенное влияние концентрации Al_2O_3 в криолит-глиноземном расплаве на анодное перенапряжение указывают на влияние диффузионных процессов (до 40 % от общего перенапряжения).

Соблюдение тафелевской зависимости на большом участке поляризационных зависимостей (см. рисунок 2.1) можно объяснить тем, что основную роль в рассматриваемом процессе играет перенапряжение, связанное с переносом заряда. Отклонение хода поляризационных зависимостей (перегибы, отклонение от логарифмической зависимости $E - \ln(1-i/i_d)$) может быть вызвано усилением конвекции расплава в прианодном слое. Так, при малых перенапряжениях электрохимический процесс происходит в порах и трещинах анода,

в то время как с ростом плотности тока поры заполняются продуктами анодного процесса и не принимают участие в процессе; поверхность анода при этом уменьшается, а фактическая плотность тока увеличивается.

Как было отмечено выше, анодному процессу на кислородвыделяющих анодах в криолит-глиноземном расплаве начиная с 1930-х гг было также уделено активное внимание [4, 103, 106], поскольку такие аноды могут решить проблему высокого расхода углерода и образования парниковых газов. К настоящему времени сложились четкие представления о механизме анодного процесса на кислородвыделяющих анодах, сопровождающегося рядом последовательно-параллельных стадий [161-165]:

подвод ионов O^{2-} к поверхности анода:



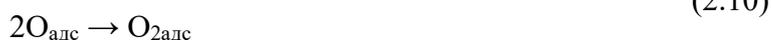
электрохимическая адсорбция:



электрохимическая десорбция:



рекомбинация атомов кислорода:



отвод газообразного кислорода:



В работе [49] при изучении стационарной поляризации платинового анода в криолит-глиноземном расплаве на поляризационных зависимостях было отмечено два линейных участка. Полагая, что стадия (2.7) не вносит вклад в перенапряжение, по крайней мере, при плотностях тока, используемых в опыте, были выведены уравнения, связывающие плотность тока и перенапряжение. Из них следовало, что при высоких плотностях тока наклон тафелевского участка соответствует RT/F , а при низких плотностях тока – $RT/3F$, что соответствует 0.253 В и 0.084 В при 1000°C. Эти значения хорошо согласуются с экспериментом. При плотностях тока выше 1 А/см² ход поляризационной зависимости отклоняется от тафелевского прямолинейного участка, что объясняется замедленной реакцией десорбции (2.9).

В работах [166-170] на основании нестационарных электрохимических измерений отмечается, что перенапряжение на аноде из SnO₂ составляет 0.1-0.2 В, а процесс контролируется реакцией (2.8). Стационарные поляризационные зависимости, полученные в расплаве NaF-AlF₃-Al₂O₃ на аноде SnO₂-Sb₂O₃-CuO при 1000°C имели один линейный участок, а допирование такого электрода оксидами других металлов, например, RuO₂, приводило к появлению второго тафелевского участка [169]. В работе [168] отмечено сходство поведения

ферритовых NiFe_2O_4 и керметных Ni-Cu-Fe-O материалов при анодной поляризации, в то время как на электродах из SnO_2 наблюдалось каталитическое влияние допирующих элементов в следующей последовательности: $\text{Ru} > \text{Fe}(\text{Cr}) > \text{Co}(\text{Mn}) > \text{Ni}$.

Авторы [170] наблюдали два тафелевских наклона на стационарных поляризационных зависимостях, полученных на SnO_2 анодах в криолит-глиноземных расплавах, насыщенных Al_2O_3 . По их мнению, при низких плотностях тока лимитирующей является реакция электрохимической десорбции (2.9), а при высоких – реакция (2.8). Величина перенапряжения, полученная в этих измерениях, при 1 А/см^2 достигает 0.25 В. Несмотря на то, что наклоны экспериментальных зависимостей близки к теоретическим значениям, рассчитанным по уравнению Тафеля, авторы предположили, что определять лимитирующую стадию процесса только по наклону линейных участков поляризационных кривых не совсем корректно, т.к. протекающие реакции более сложны и требуют дополнительных исследований.

В работе [171] при помощи хронопотенциометрии были более детально изучены процессы платине и золоте в криолит-глиноземном расплаве с температурой 1020°C при их нестационарной анодной поляризации. На хронопотенциограммах для золота и платины были зафиксированы переходные времена, анализ которых позволил авторам сделать заключение о скоростьопределяющих стадиях исследуемого процесса. Отмечено, что анодный процесс контролируется диффузионными ограничениями при концентрации до 0.7 мас.% Al_2O_3 для золота и до 1.6 мас.% Al_2O_3 для платины. При повышении концентрации Al_2O_3 лимитирующим фактором становится образование оксидных пленок; фактически, происходит анодирование электродов. При высоких плотностях тока выше $\sim 250 \text{ А/см}^2$ анодный процесс контролируется диффузией, связанной с доставкой незакомплексованных ионов F^- .

В последнее время метод импедансометрии находит применение для изучения процессов, протекающих как на поверхности кислородвыделяющих анодов, так и коррозионных процессов в его поверхностном слое, свойства которого определяют срок службы такого анода при электролизе [172, 173]. Так, в работе [172] приведено сравнение спектров электрохимического импеданса для анодов из платины и кермета $\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4\text{-Cu}$. На поверхности обоих материалов реализуется одинаковый процесс (окисление ионов кислорода), сопровождающийся замедленным переносом заряда и затруднениями диффузионного характера при снижении частоты измерений. При этом для керметного анода отмечено большие колебания регистрируемого сигнала, которые по мнению автора могут быть связаны с большим газозаполнением.

Приведенные выше результаты содержат основные закономерности механизма и кинетики анодных процессов на углеродных и кислородвыделяющих анодах и указывают на то, что на обоих типах анодов протекают реакции адсорбционно-десорбционного характера.

При этом ввиду высокой температуры электролиза криолит-глиноземного расплава в последнее время наблюдается тенденция изучения анодного процесса преимущественно на кислородвыделяющих анодах в легкоплавких расплавах [105, 125]. Однако даже в оптимистическом варианте этот процесс представляется не простым и потребует достаточно длительного времени. Более того получение высокочистого алюминия с использованием кислородвыделяющих анодов не представляется возможным. Поэтому сохраняется актуальность изучения анодного процесса на углеродном аноде в легкоплавких расплавах.

Можно предположить, что при снижении температуры с 950-1050 до 750-800°C и замене криолит-глиноземного расплава ($\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) на расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ основные закономерности анодного процесса должны сохраниться, поскольку расплавы представлены одинаковым составом оксидно-фторидных анионов [7, 146-150].

2.2 Методика изучения анодной поляризации

Приготовление расплавов

Электролиты готовили по методике, приведенной в разделе 1.4. Составы подбирали на основании фазовых диаграмм, значений температур ликвидуса и растворимости Al_2O_3 [7, 11, 27, 122-124, 131-135] в них с целью исключения кристаллизации компонентов расплавов. Изучение стационарной анодной поляризации углеродных анодов проводили сериями, в каждой из которых исследовали влияние параметра (температура, мольное отношение $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$, добавки LiF , NaF , Al_2O_3) на анодное перенапряжение. Для поддержания постоянства состава расплава при введении добавки исследуемого компонента в расплав одновременно вводили корректирующую добавку остальных компонентов. Например, при определении влияния мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ на анодное перенапряжение, в исходный расплав с величиной $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.1$ мол/мол добавляли KF , а также Al_2O_3 для поддержания концентрации оксида в расплаве на постоянном уровне (2.4 мас. %). Аналогично, при определении влияния концентрации Al_2O_3 на анодное перенапряжение, в исходный расплав с содержанием 0.1 мас.% Al_2O_3 добавляли навеску оксида и смесь солей KF-AlF_3 для поддержания постоянства величины $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$.

Контроль состава расплава осуществляли путем химического анализа проб, отобранных до и после окончания эксперимента. Контроль мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ осуществляли методом термического анализа по температуре ликвидуса с использованием предварительно откалиброванной термопары S-типа. В случае необходимости проводили корректировку мольного отношения путем добавления плава KF-AlF_3 с мольным отношением 1 или 1.5. Готовый электролит хранили в эксикаторе.

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). В контрольных пробах методом карботермического восстановления на анализаторе кислорода ОН 836 (LECO Corp, USA) определяли содержание кислорода для пересчета на Al_2O_3 .

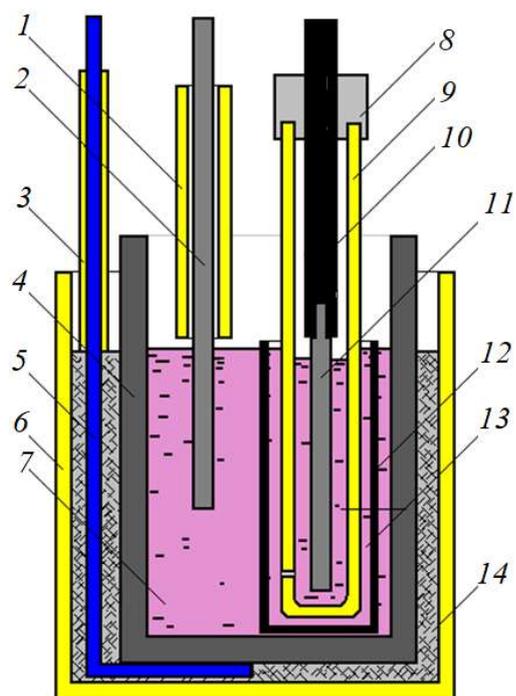
Ячейка для изучения поляризации углеродных анодов

Для изучения анодного процесса на углеродных материалах использовали ячейку с тремя электродами, схема которой приведена на рисунке 2.2. Ячейка состояла из графитового тигля (графит марки МПГ-8) вместимостью до 400 г расплава, который одновременно выполнял функцию противоэлектрода при измерениях. Для предотвращения окисления графитовый тигель размещали в алундовом контейнере. Между графитовым тиглем и алундовым контейнером помещали нихромовый токоподвод к противоэлектроду (катоде) и графитовый порошок в качестве наполнителя. Ячейку с предварительно приготовленной смесью солей заданного соотношения размещали в шахтной печи сопротивления и нагревали до рабочей температуры. Температуру в печи задавали и поддерживали с использованием терморегуляторов Овен ТРМ-10 / Варта ТП-704 и задающей хромель-алюмелевой термопары. Колебания значений температуры не превышали $\pm 4^\circ C$.

После плавления смеси в полученный расплав погружали капсулированный газовый CO/CO_2 электрод сравнения, рабочий электрод и контрольную термопару S-типа. В качестве рабочих электродов (анодов) использовали полупогруженные стержни из стеклоуглерода марки С-2000 ($\varnothing 2$ мм; погружение 20 мм) и полупогруженные конусные стержни из спектрально чистого углерода ($\varnothing 4$ мм; погружение 11 мм). В вольтамперных измерениях использовали погруженные стержни из стеклоуглерода (площадь $0,05$ см²), экранированные нитридом бора (АО «Унихим с ОЗ», Россия).

Ячейка для изучения поляризации платинового анода

Несколько серий экспериментов по исследованию анодной поляризации платины провели в ячейке, представленной на рисунке 2.2. На основании полученных результатов было отмечено существенное влияние на равновесный потенциал платины атмосферы предположительно близкого к равновесному состава $CO-CO_2-O_2$, формирующейся над расплавом в результате окисления тигля и графитового порошка.

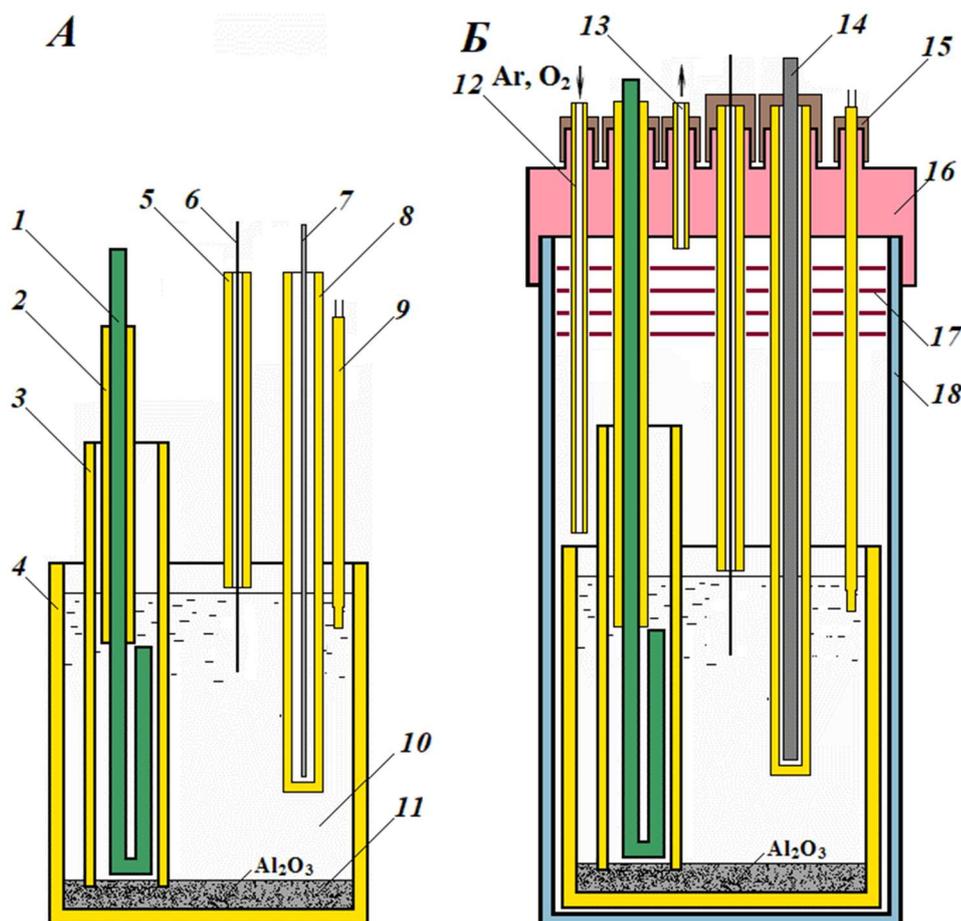


1, 3 – алуновые трубки; 2 – анод; 4 – контейнер из плотного графита; 5 – токоподвод (нихром); 6 – контейнер (алунд); 7 – исследуемый расплав; 8 – пробка из вакуумной резины; 9 – пористый алуновый чехол; 10 – графит; 11 – спектрально чистый углерод (электрод сравнения); 12 – контейнер из пористого графита; 13 – расплав (насыщенный по Al_2O_3); 14 – графитовый порошок

Рисунок 2.2 – Ячейка для изучения поляризации углеродных анодов

Для исключения влияния атмосферы CO-CO_2 на анодную поляризацию платины экспериментальным путем была подобрана ячейка, изображенная на рисунке 2.3, А. Ячейка представляла собой алуновый тигель вместимостью до 500 г, который с предварительно приготовленными навесками солей размещали в печи сопротивления и нагревали до рабочей температуры. После плавления солей в полученный расплавленный электролит погружали электроды. Для максимального исключения массообмена между расплавами прикатодного и прианодного пространства на дне алунового тигля размещали порошок Al_2O_3 , а противэлектрод (нихромовый стержень, $\text{Ø}5$ мм, $S_k \approx 20$ см²) размещали в пористой алуновой диафрагме (толщина 2.5 мм, открытая пористость 0.5–1.2 об.%), выполняющей роль диафрагмы. Прохождение основной доли тока (до 8 А) осуществлялось через нижнее отверстие алуновой трубы и слой Al_2O_3 на дне тигля, поскольку, по наблюдениям, сама алуновая диафрагма не пропускает ток выше 0.1–0.2 А (см. рисунок 2.3, А). В качестве анода и квазиэлектрода сравнения использовали платину чистотой 99.9926% (ОАО «РЗ ОЦМ»). Квазиэлектрод сравнения (проволока, диск) был погружен в расплав в пористом алуновом чехле (см. рисунок 1.7) и напрямую не контактировал с атмосферой воздуха. Такой электрод

наиболее подходит для настоящих измерений, поскольку присутствие в расплаве алюминиевого [53] или газового CO/CO₂ [86] электродов предполагают появление дополнительных химически активных примесей (углерод, алюминий). Это сказывается на стабильности потенциала как рабочего электрода, так и квазиэлектрода сравнения.



1 – противоэлектрод (нихром); 2, 3, 5 – алундовая трубка; 4 – алундовый тигель;
 6 – рабочий электрод (Pt, Au); 7 – потенциалосъемник квазиэлектрода сравнения (Pt, Au);
 8 – пористый алундовый чехол; 9 – термопара; 10 – расплав; 11 – порошок Al₂O₃;
 12, 13 – газоходы (кварц); 14 – газовый CO/CO₂ электрод сравнения; 15 – пробки из
 вакуумной резины; 16 – фторопластовая крышка; 17 – теплоотражающие экраны;
 18 – кварцевая реторта

Рисунок 2.3 – Ячейки для изучения поляризации платинового и золотого анода

С целью изучения влияния атмосферы над расплавом на параметры анодного процесса, данная ячейка была дополнительно размещена в кварцевой реторте с фторопластовой крышкой (см. рисунок 2.3, Б). В крышке имелись отверстия для подвода и отвода газа (аргон, кислород), электродов и термопары. Для измерений использовали капсулированный газовый CO/CO₂ электрод [86].

Измерения проводили с анодами разных форм: плоский (диск $\varnothing 7$ мм, $S_a \approx 2 \cdot 0.55$ мм²), спиральный (проволока $\varnothing 0.5$ мм, \varnothing витков 6 мм, расстояние между витками 4 мм, $S_a \approx 1.10$ см²) и цилиндрический (проволока $\varnothing 1$ мм, $S_a \approx 0.90$ см²). Разность между рабочим платиновым электродом и квазиэлектродом сравнения была стабильна и не превышала ± 2.0 мВ.

Аналогичная ячейка была использована для изучения анодной поляризации золотого электрода, при этом в качестве рабочего электрода и квазиэлектрода сравнения использовали золотую проволоку (проволока $\varnothing 1$ мм, $S_a \approx 0.90$ см²) чистотой 99.99% (ОАО «РЗ ОЦМ»).

Методика электрохимических измерений

Анодные процессы на углеродных и кислородвыделяющих анодах исследовали стационарными и нестационарными электрохимическими методами.

Стационарную поляризацию углеродных анодов исследовали методом прерывания тока с помощью гальвано-импульсной установки [174] в составе импульсного гальваностата с силой тока 10 А и генератора импульсов Г5-56, управляющего работой гальваностата, цифрового вольтметра В7-34А и осциллографа С9-8. Паузы тока, позволяющие учесть омическое падение напряжения в измерительной цепи, составляли 20-30 мкс. Частота следования пауз - 1000 Гц. Измерение омического падения напряжения делали примерно через 2-5 мкс после отключения тока. В результате получали зависимости анодного перенапряжения от анодной плотности тока, характеризующие кинетику исследуемого процесса в стационарном режиме.

Стационарную поляризацию кислородвыделяющих анодов (платина, золото) исследовали методом прерывания тока (процедура I-Interrupt) с помощью PGSTAT AutoLab 320N и программного обеспечения NOVA 1.9 (Eco Chemie, The Netherlands). Для этого подавали напряжение между анодом и катодом с шагом 0.05–0.20 В и ждали установления стабильного значения тока в измерительной цепи (обычно это происходило в течение 5–10 с), после чего ток отключали, регистрировали зависимость изменения потенциала во времени и оценивали из нее омическое падение напряжения измерительной цепи. Полученное значение омического падения напряжения вычитали из задаваемой величины напряжения и по точкам строили потенциостатическую поляризационную кривую.

Нестационарные поляризационные зависимости получали методами хронопотенциометрии и циклической хроновольтамперометрии с помощью PGSTAT AutoLab 320N и программного обеспечения NOVA 1.9-1.11 (Eco Chemie, The Netherlands).

2.3 Стационарная анодная поляризация углеродных анодов

2.3.1 Вид поляризационных зависимостей

На рисунке 2.4 приведены типичные поляризационные зависимости, полученные на анодах из стеклоглерода (СУ) и спектрально чистого углерода (СЧУ) в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при варьировании мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ при прочих равных условиях. Протекание анодного процесса на углеродных анодах наблюдается при потенциале положительнее 0 В относительно потенциала газового CO/CO_2 электрода. Все полученные зависимости потенциала анода (E) от анодной плотности тока (i) имеют тенденцию выхода на предельное значение плотности тока (i_d) при потенциале анода 0.5-0.8 В и могут быть описаны логарифмической зависимостью $E-\ln(1-i/i_d)$, характеризующей протекание процесса в условиях диффузионных затруднений. При этом в области плотностей тока 0.1-0.5 A/cm^2 экспериментальные значения отклоняются от указанной логарифмической зависимости в сторону более положительных значений.

Подобные наблюдения указывают на протекание исследуемого процесса электроокисления кислородсодержащих ионов на углеродных анодах в условиях смешанной кинетики. Вероятной причиной возникающих дополнительных затруднений является частичное заполнение поверхности анода промежуточными адсорбированными и конечными газообразными продуктами электрохимического процесса в отсутствие достаточного перемешивания расплава в прианодном слое. Образование газовых пузырьков при плотностях тока от 0.1 A/cm^2 наблюдали визуально.

Как и предполагалось, полученные на разных углеродных материалах в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. рисунок 2.4) и $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. рисунок 2.1) при температуре 750 и 960-1000°C поляризационные зависимости имеют одинаковый вид. Это указывает на общие закономерности анодного процесса на углеродных материалах при смене оксидно-фторидного расплава и понижении температуры.

Анодное перенапряжение вычисляли как разницу величин потенциалов анода под током и без тока. В зависимости от концентрации Al_2O_3 в исследуемом расплаве значения потенциала СУ и СЧУ анодов изменялись в диапазоне 0.03-0.10 В относительно потенциала газового CO/CO_2 электрода. Анализ влияния параметров электролиза на величину анодного перенапряжения рассмотрен ниже.

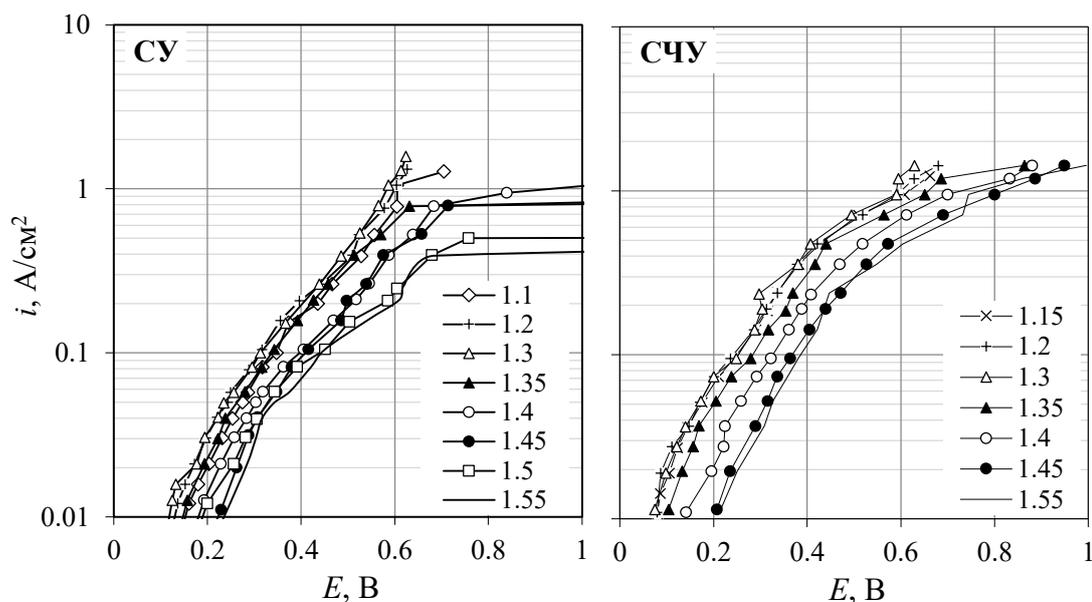


Рисунок 2.4 – Стационарные поляризационные зависимости на СУ и СЧУ анодах в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(2.4 мас.}\%)\text{Al}_2\text{O}_3$ при 750°C с мольным отношением $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ от 1.1 до 1.55

2.3.2 Анодное перенапряжение на углеродных анодах

Влияние температуры

Стационарные поляризационные зависимости, полученные на углеродных анодах в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(2.4 мас.}\%)\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.4$) при температуре от 700 до 800°C представлены на рисунке 2.5. Повышение температуры расплава приводит к снижению анодного перенапряжения как на СУ, так и на СЧУ при прочих равных условиях. Из зависимостей анодного перенапряжения от температуры при разных анодных плотностях тока, представленных на рисунке 2.6 видно, что анодное перенапряжение снижается:

- на 0.16 В при $i = 0.4$ A/cm^2 , и на 0.31 В при $i = 1.0$ A/cm^2 для СУ;
- на 0.25 В при $i = 0.4$ A/cm^2 , и на 0.30 В при $i = 1.0$ A/cm^2 для СЧУ.

Подобная зависимость находит закономерные объяснения, поскольку повышение температуры приводит к снижению активационного перенапряжения, повышению скоростей процессов массопереноса, протекающих в электролите и на межфазной границе электрод/электролит, а также повышению констант равновесия химических реакций.

Наклон полученных зависимостей ($\Delta\eta/\Delta T$) составил в среднем минус 2.1 $\text{mV}/^\circ\text{C}$, что близко к значениям, полученным в работе [175] при изучении анодного перенапряжения на углеводе в расплаве $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Li}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне температур от 800 до 1000°C (минус 1.9 $\text{mV}/^\circ\text{C}$). Подобное значение указывает на необратимость исследуемого процесса [175].

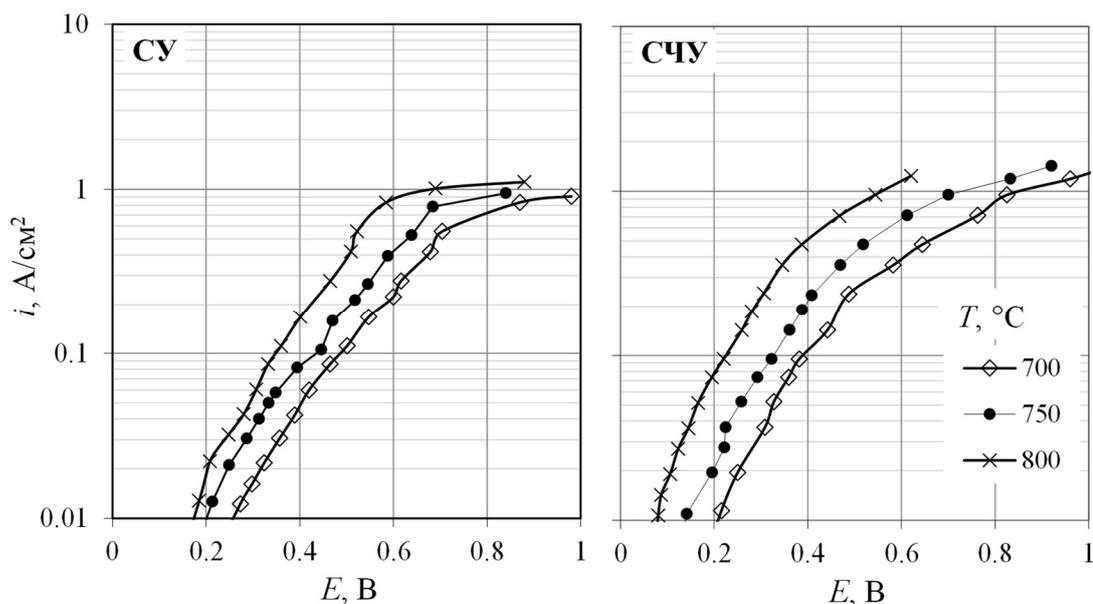


Рисунок 2.5 – Стационарные поляризационные зависимости на СУ и СЧУ анодах в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(2.4 мас.}\%)\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.4$) при температуре от 700 до 800°C

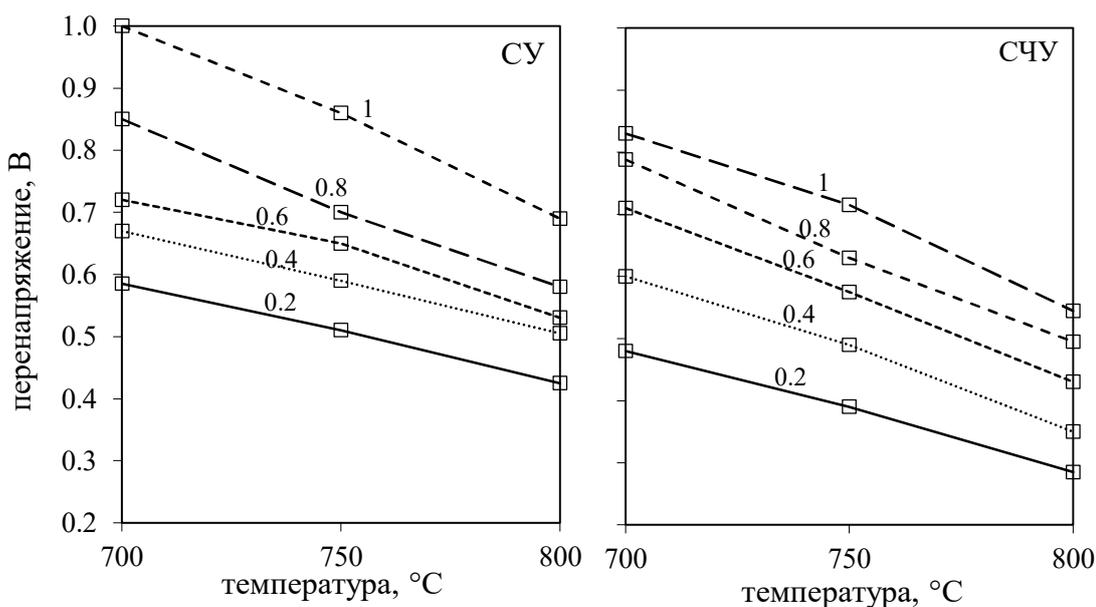


Рисунок 2.6 – Перенапряжение на углеродных анодах в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(2.4 мас.}\%)\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.4$) при плотностях тока от 0.2 до 1.0 A/cm^2 в зависимости от температуры

При помощи температурно-кинетического метода [176, 177] была оценена природа поляризации электроокисления кислородсодержащих ионов на углеродных анодах. В методе используется уравнение Аррениуса для электрохимических процессов, связывающее плотность тока (i) с температурой (T) и энергией активации (E_η):

$$\ln(i) = A - E_\eta/RT \quad (2.12)$$

Согласно данному методу, если наклон зависимостей $\ln(i) - (1/T)$ не меняется при изменении перенапряжения, как это получилось в случае с полученными нами зависимостями (см. рисунок 2.7), то это указывает на диффузионный характер затруднений. При этом, рассчитанное из уравнения (2.12) значение энергии активации E_{η} , составило 112 кДж/моль для СУ анода, что также характерно для диффузионного характера затруднений и наличия химических реакций в расплаве [176, 136].

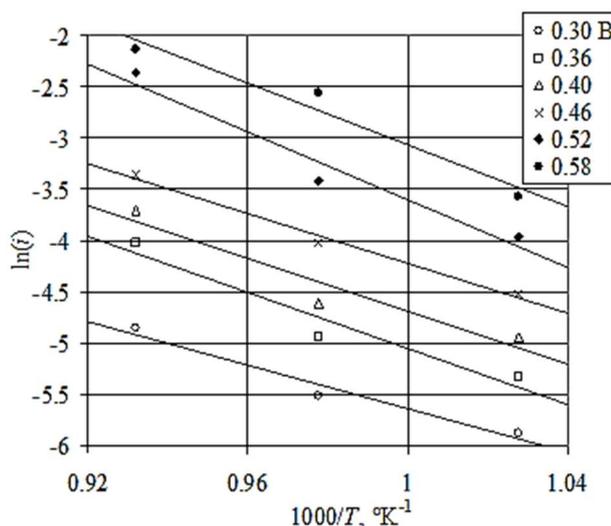


Рисунок 2.7 – Зависимости $\ln(i) - (1000/T)$, построенные из поляризационных зависимостей для СУ анода в расплаве $\text{KF-AlF}_3-(2.4 \text{ мас.}\%)\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.4$) при перенапряжениях от 0.3 до 0.6 В

Влияние концентрации Al_2O_3

Поскольку Al_2O_3 является источником электроактивных кислородсодержащих ионов, принимающих участие в анодном процессе [4-6], повышение его концентрации в исследуемом расплаве должно снижать диффузионные затруднения при протекании электрического тока и анодное перенапряжение. Стационарные поляризационные зависимости, полученные на СУ и СЧУ анодах в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.4$) с разной концентрацией Al_2O_3 при 750°C , приведены на рисунке 2.8. Для расплава с 0.1 мас.% Al_2O_3 можно наблюдать четкую площадку предельного тока величиной 0.08 A/cm^2 . При повышении концентрации Al_2O_3 в расплаве до 1 и 2 мас.% ее значение становится равным около 1.32 и 1.51 A/cm^2 , соответственно. Непропорциональная зависимость предельной плотности анодной тока от концентрации Al_2O_3 в расплаве указывает на то, что подвод электроактивных ионов к аноду не является лимитирующей стадией. При дальнейшем повышении концентрации Al_2O_3 в расплаве предельная плотность тока не была достигнута.

Из рисунка 2.9, на котором представлены зависимости перенапряжения электроокисления кислородсодержащих ионов на углеродных анодах от концентрации Al_2O_3 в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.4$) при разных плотностях тока видно, что повышение концентрации Al_2O_3 от 1 до 5 мас. % приводит к снижению анодного перенапряжения процесса на 25-30 мВ при $i = 0.2 \text{ A/cm}^2$ и на 150-170 мВ при $i = 1.0 \text{ A/cm}^2$ на СУ. Таким образом, при повышении плотности тока эта зависимость проявляется заметнее.

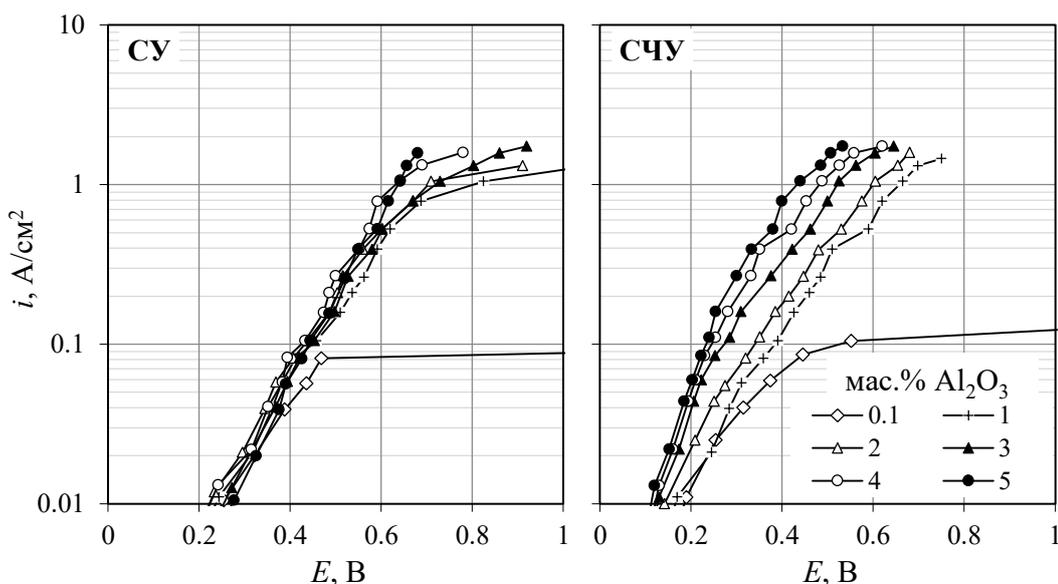


Рисунок 2.8 – Стационарные поляризационные зависимости на СУ и СЧУ в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.4$) с разной концентрацией Al_2O_3 при 750°C

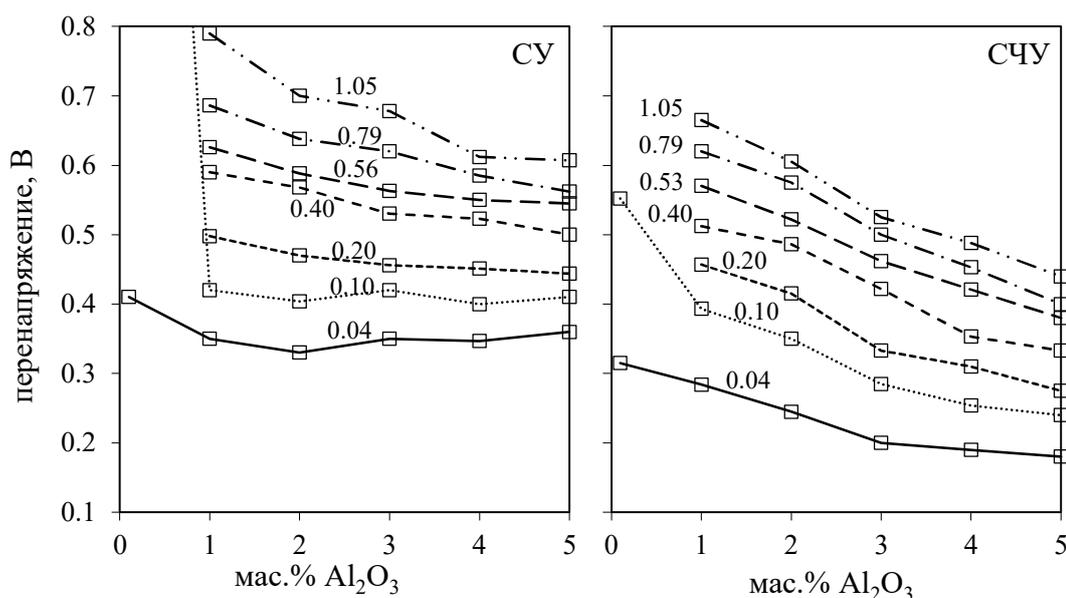


Рисунок 2.9 – Перенапряжение на углеродных анодах в зависимости от концентрации Al_2O_3 в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.4$) при 750°C и плотностях тока от 0.04 до 1.05 A/cm^2

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

Для изучения влияния мольного отношения $[KF]/[AlF_3]$ на анодное перенапряжение были подобраны расплавы с одинаковой концентрацией Al_2O_3 : для расплава с $[KF]/[AlF_3] = 1.1$ она минимальна и составляет 2.4 мас.% [7, 9]. Следовательно, влияние изменения растворимости Al_2O_3 в расплавах $KF-AlF_3-Al_2O_3$ при изменении мольного отношения $[KF]/[AlF_3]$ в данной серии экспериментов исключено.

На зависимостях перенапряжения электроокисления кислородсодержащих ионов на углеродных анодах в расплавах на основе системы $KF-AlF_3-Al_2O_3$ от мольного отношения $[KF]/[AlF_3]$ наблюдается минимум (см. рисунок 2.10) при $[KF]/[AlF_3]$ от 1.2 до 1.3. Причем, повышение анодной плотности тока с 0.4 до 1.0 А/см² никак не сказывается на характере этих зависимостей. Повышение мольного отношения $[KF]/[AlF_3]$ выше 1.3 приводит к увеличению анодного перенапряжения. Факторами, объясняющими подобную зависимость, могут являться:

- изменение межфазного натяжения и связанного с ним смачивания на границе анод/электролит [47, 178-181], которое, в свою очередь приводит к увеличению либо уменьшению фактической поверхности анода;

- изменение соотношения присутствующих в расплаве кислородсодержащих электроактивных ионов и константы химического взаимодействия между ними, которые в свою очередь также оказывают влияние на кинетику их электроокисления на углеродном аноде;

- изменение перегрева расплава относительно температуры ликвидуса, значения которого максимальны как раз для расплавов с $[KF]/[AlF_3]$ от 1.2 до 1.3.

Учитывая результаты ранее проведенных лабораторных экспериментов по электролитическому получению алюминия из исследуемых расплавов [8], согласно которым расплав $KF-AlF_3-Al_2O_3$ с мольным отношением $[KF]/[AlF_3] = 1.3$ характеризуется минимальным напряжением при электролизе, можно предположить, что наибольшее влияние из вышеперечисленных факторов на анодное перенапряжение и процесс электролиза в целом, оказывает перегрев расплава. Это логично, поскольку при электролизе в отсутствие принудительной конвекции состав расплава приэлектродных слоев меняется. С точки зрения анодного процесса, расплав прианодного слоя в ходе электролиза должен обогащаться по AlF_3 , а мольное отношение $[KF]/[AlF_3]$ снижаться. При сохранении температуры снижение мольного отношения $[KF]/[AlF_3]$ расплава прианодного слоя приведет к снижению содержания в нем растворенного Al_2O_3 и вероятной кристаллизации избытка оксида [7].

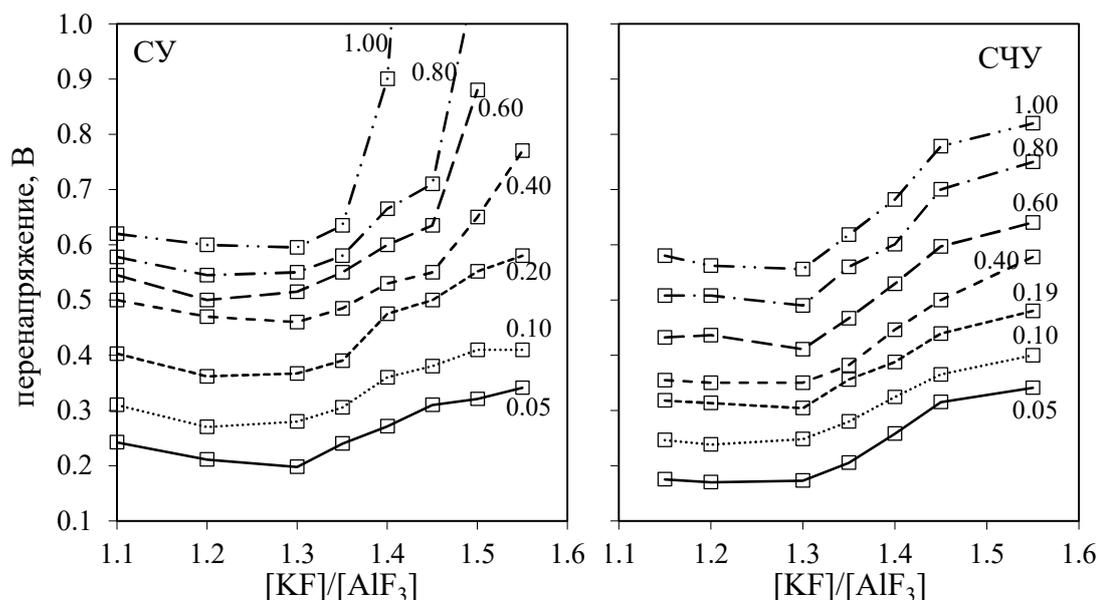


Рисунок 2.10 – Перенапряжение на углеродных анодах в зависимости от мольного отношения $[KF]/[AlF_3]$ в расплаве $KF-AlF_3-(2.4 \text{ мас.}\%) Al_2O_3$ при $750^\circ C$ и плотностях тока от 0.05 до 1.0 A/cm^2

Влияние материала анода

Анализируя вышеприведенные результаты по влиянию (см. рисунки 2.6, 2.9, 2.10) различных параметров на анодное перенапряжение можно отметить, что перенапряжение электроокисления кислородсодержащих ионов в расплавах $KF-AlF_3-Al_2O_3$ на СУ в среднем на 50-150 мВ выше, чем на СЧУ. Это можно объяснить большей электрохимической активностью (число электрохимически активных центров) пористостью, шероховатостью и смачиваемостью СЧУ исследуемыми расплавами [58, 138]. Эти результаты согласуются с данными, полученными ранее при изучении влияния материала углеродного анода на анодное перенапряжение в криолит-глиноземном расплаве при температуре $1000^\circ C$ [4, 47, 151-156].

Влияние добавок фторидов натрия и лития

В работах [47, 178, 182] показано, что различные добавки солей в криолит-глиноземный расплав могут оказывать влияние на его межфазное натяжение, меняя смачивание на границе электрод/электролит. В свою очередь, модифицирование криолит-глиноземного расплава этими добавками может улучшить технологические параметры процесса электролитического получения алюминия. Так, известно, что в области температур $960-1000^\circ C$ добавка KF приводит к снижению межфазного натяжения криолит-глиноземного расплава [178], снижению перенапряжения анодного процесса на СУ [47], снижению напряжения и уменьшению частоты анодных эффектов на опытно-промышленном электролизере [9, 183].

Следовательно, введение добавок солей в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ также может оказывать влияние на анодное перенапряжение.

Известно, что добавки LiF и NaF повышают электропроводность расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11, 112, 132-135], при этом добавка LiF в криолит-глиноземный расплав в размере до 5 мас.% увеличивает коррозионную стойкость металлических анодов [184, 185].

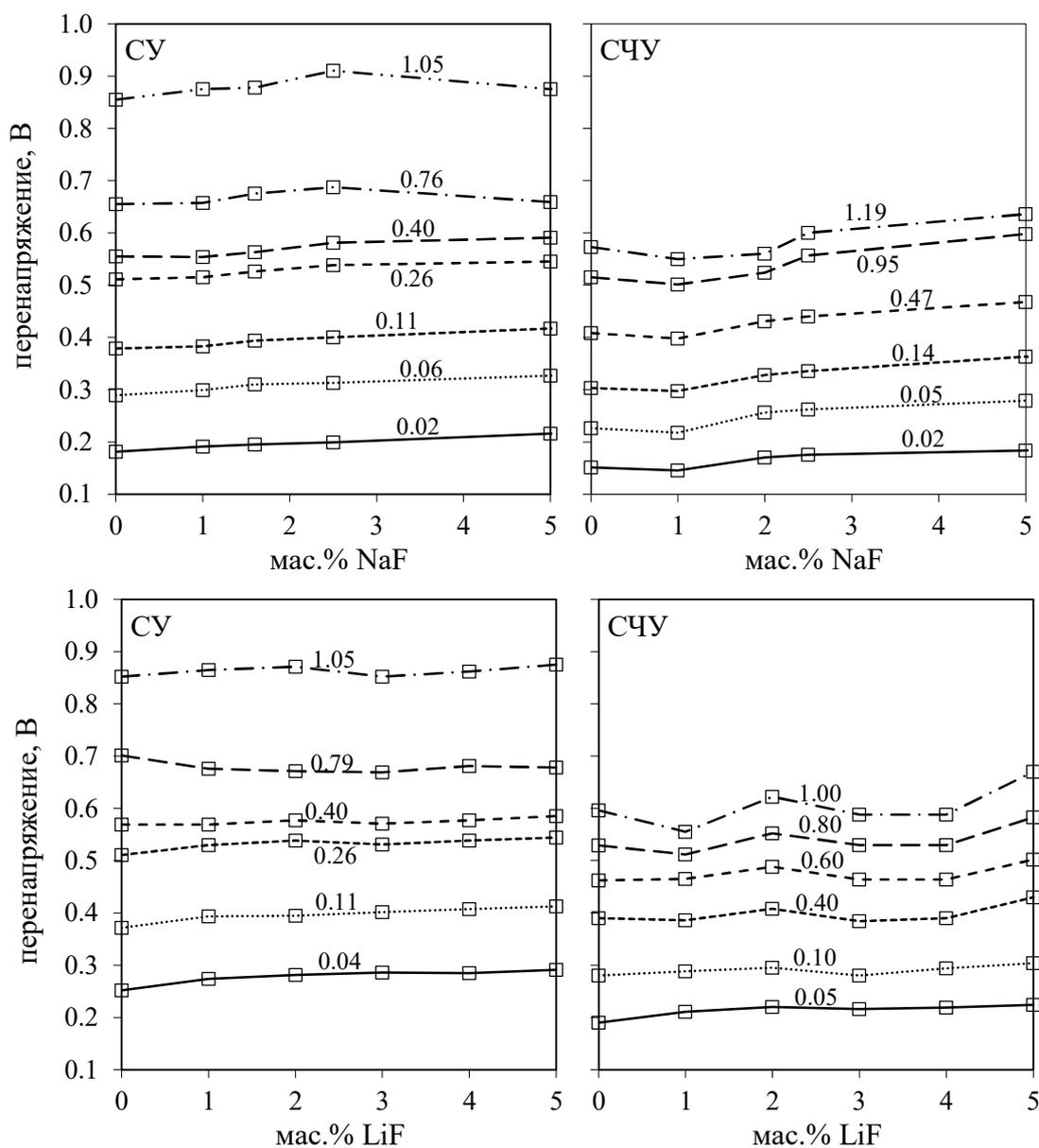


Рисунок 2.11 – Перенапряжение на углеродных анодах в зависимости от концентрации добавок NaF и LiF в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(2.4 мас.%)Al}_2\text{O}_3$ ($CR = 1.4$) при 750°C при разных анодных плотностях тока

Необходимость изучения влияния добавок солей в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на параметры электродных процессов обусловлена и тем, что, например, появление и накопление

NaF в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃ может происходить в результате использования глинозема (Al₂O₃), в котором в качестве примеси присутствует Na₂O в размере до 0.4 мас.% [11]. Оксид натрия взаимодействует с фторидами расплава, образуя более устойчивый фторид натрия, повышая при этом температуру ликвидуса расплава [132-135].

Влияние добавок NaF и LiF на анодное перенапряжение в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃ при 750°C приведено на рисунке 2.11. Во всем диапазоне анодных плотностей тока повышение концентраций NaF и LiF с 0 до 5 мас.% в целом приводит к увеличению анодного перенапряжения на 40-80 мВ. При этом на аноде из СЧУ добавки NaF и LiF в количестве 1 мас.% приводят к снижению анодного перенапряжения на 20-50 мВ при высоких плотностях тока (выше 0.5 А/см²).

2.4 Хронопотенциометрия на стеклоуглероде

Для получения дополнительных сведений о закономерностях протекания анодного процесса методом хронопотенциометрии была изучена нестационарная поляризация СУ в расплавах на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃. Ранее при помощи нестационарных методов анализа (хроновольтамперометрия [186-188], хронопотенциометрия [188-191], импедансометрия [192-197] и хроноамперометрия [198]) анодный процесс на углеродных анодах был подробно изучен в криолит-глиноземных расплавах в области температур 950-1050°C. Результаты этих исследований и параметры исследуемого процесса (коэффициент диффузии электроактивных ионов D , емкость двойного электрического слоя C) приведены в таблице 2.1.

Отмечено, что на углеродных анодах в зависимости от условий поляризации возможно протекание реакций с выделением CO, CO₂, COF₂, CF₄ и F₂. При этом многие авторы отмечают длительную (1-5 мин и более) релаксацию поверхности углеродных анодов после их поляризации, связанную с замедленной десорбцией промежуточных хемосорбированных соединений C_xO [4, 187, 188], а также фторсодержащих соединений [189-191]. В зависимости от концентрации Al₂O₃ в криолит-глиноземном расплаве процесс на углеродных анодах протекает в условиях замедленной диффузии (до 1 мас.% Al₂O₃) либо замедленной предшествующей химической реакции (выше 1 мас.% Al₂O₃), причем для более плотных материалов замедленная диффузия проявляется в более широком интервале концентраций Al₂O₃. Эти представления будут приняты во внимание при анализе результатов исследования анодного процесса в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ в области температур 700-800°C

Таблица 2.1 – Результаты изучения анодного процесса в криолит-глиноземном расплаве нестационарными электрохимическими методами

Метод	Условия	Заключения о механизме процесса	Оцененные параметры
Хроновольтамперометрия [186, 187]	950-1050°C, 1-10 мас.% Al ₂ O ₃ , углерод	- необратимость процесса вследствие промежуточных хемосорбированных соединений, - с 0.25 до 1 мас.% Al ₂ O ₃ замедленная диффузия, выше 1 мас.% Al ₂ O ₃ замедленная предшествующая химическая реакция	-
Хронопотенциометрия [4, 188, 189]	1020°C, 0.25-12 мас.% Al ₂ O ₃ , разные углеродные материалы	с 0.25 до 1 мас.% Al ₂ O ₃ замедленная диффузия, выше 1 мас.% Al ₂ O ₃ замедленная предшествующая химическая реакция	$D = (1.50 \pm 0.23) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.
Хронопотенциометрия [4, 189-191]	1036°C, 1-8 мас.% Al ₂ O ₃ , пиролитически й графит	- замедленная диффузия	$D = 2.1 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
Хроноамперометрия [198]	стеклоуглерод	- замедленная диффузия	$D = 0.6 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.
Импедансометрия [193-197]	1000°C	- замедленная стадия переноса заряда с образованием хемосорбированного соединения на углероде	$C = 45-62 \text{ мкФ}/\text{см}^2$ для СЧУ и $15-25 \text{ мкФ}/\text{см}^2$ для СУ

2.4.1 Вид хронопотенциограмм

На рисунке 2.12 приведен ряд экспериментальных хронопотенциограмм, характеризующих изменение анодного перенапряжения во времени ($\lg(\tau)$) при включении и отключении поляризирующего тока различной величины. Начальные участки хронопотенциограмм при $\lg(\tau)$ от -5.5 до -4.5 при включении тока соответствуют зарядению двойного электрического слоя, после чего ($\lg(\tau) \approx -4$) начинаются процессы, сопровождающиеся ростом адсорбционной и концентрационной составляющей анодного перенапряжения [162]. В области времен $\lg(\tau) \approx -3$ имеется пик перенапряжения, появление которого может быть вызвано искажением концентрационного поля в приэлектродном слое в результате начинающегося процесса образования газовых пузырьков на электродной поверхности. Их последующий отрыв с электрода создает конвективные потоки в расплаве и частично снимает концентрационные затруднения.

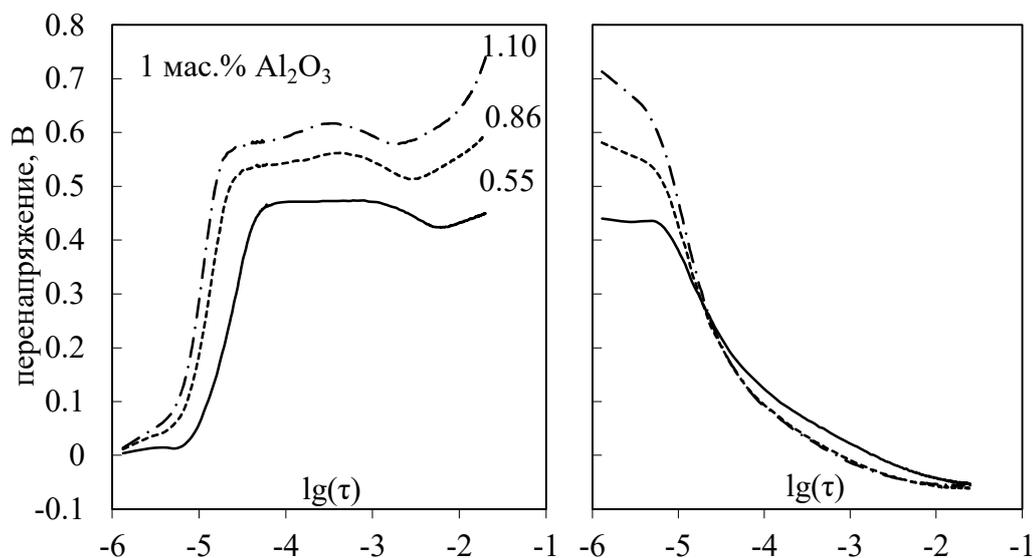


Рисунок 2.12 – Хронопотенциограммы на СУ аноде в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.4$) с концентрацией 1 мас.% Al_2O_3 при 750°C после включения и отключения тока величиной 0.55, 0.83 и 1.10 A/cm^2

На представленных хронопотенциограммах также видны четкие перегибы, связанные с уменьшением концентрации кислородсодержащих электроактивных ионов в прианодном слое до нуля и началом электроокисления ионов фтора при временах более $\lg(\tau) = -2.5$. Это согласуется с результатами исследований стационарной поляризации СУ анода в исследуемом расплаве (см. рисунок 2.8), для которого величина предельной плотности тока ниже значений импульсов анодной плотности тока, использованных для получения представленных хронопотенциограмм ($0.55\text{-}1.1 \text{ A/cm}^2$). Начальные участки (до $\lg(\tau) \approx -4$) хронопотенциограмм при отключении поляризующего тока соответствуют разряжению двойного электрического слоя, а затем, при временах от $\lg(\tau) \approx -4$ наблюдается спад адсорбционной и концентрационной составляющей перенапряжения.

Из особенностей полученных хронопотенциограмм, можно также отметить сдвиг потенциала анода на величину до 50 мВ отрицательнее своего равновесного значения (до пропуска тока) в случаях, когда достигается пик анодного перенапряжения (см. рисунок 2.13). Это может указывать на то, что на поверхности анода в этот момент времени имеется некоторое количество продукта реакции, сдвигающее равновесный потенциал анода. По истечении короткого промежутка времени (в пределах 1-2 мин.) разность потенциалов принимает практически начальное значение.

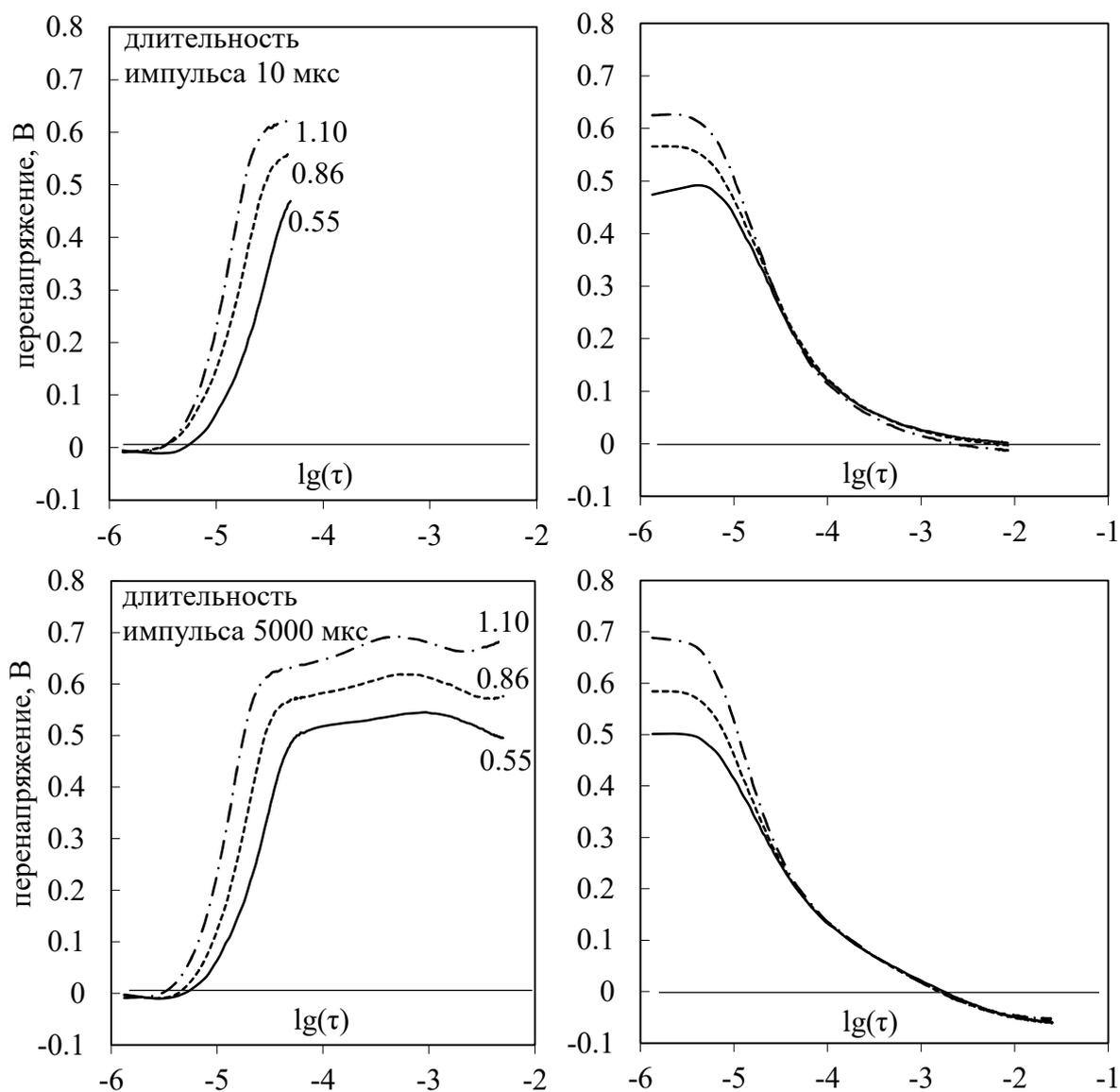


Рисунок 2.13 – Хронопотенциограммы на СУ аноде в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.4$) с концентрацией 1.0 мас.% Al_2O_3 при 700°C после включения и отключения тока величиной 0.55, 0.86 и 1.10 A/cm^2

Из рисунка 2.14 видно, что подобные хронопотенциограммы на СУ фиксируются при изменении состава расплава и температуры. Для более подробного анализа влияния ряда факторов далее приведены хронопотенциограммы, которые были получены при варьировании условий поляризации.

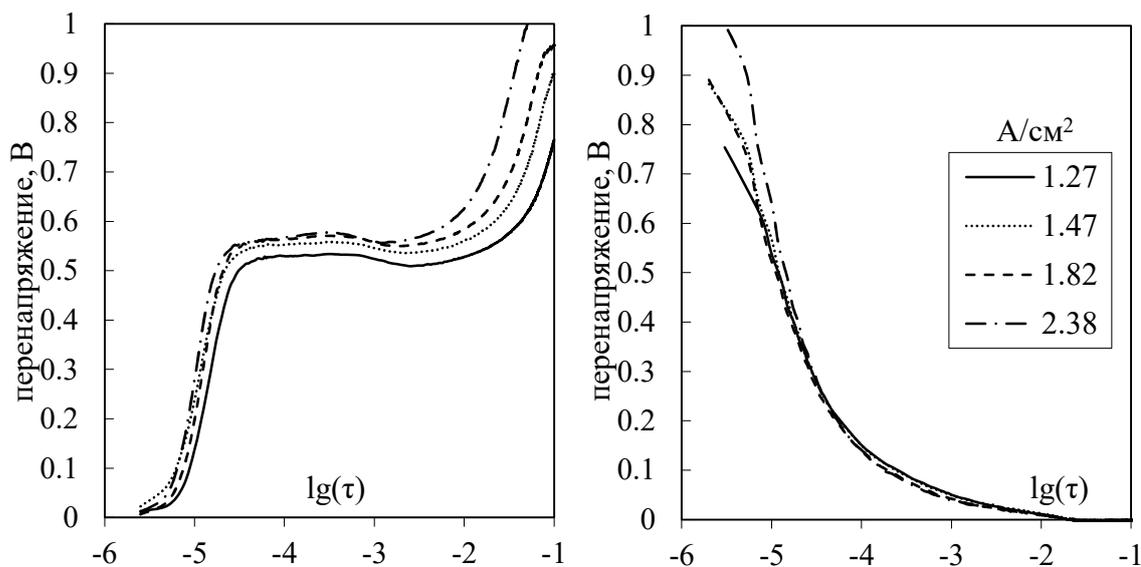


Рисунок 2.14 – Хронопотенциограммы на СУ аноде в расплаве (мас.%) 39.1KF-7.5NaF-50.0AlF₃-2.4Al₂O₃ ($([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.4$) при 775°С после включения и отключения тока величиной от 1.27 до 2.38 А/см²

2.4.2 Влияние условий поляризации на хронопотенциометрические отклики

Влияние плотности тока

Влияние величины импульса анодной плотности тока на хронопотенциометрические отклики можно проследить из рисунков 2.12 и 2.13. Повышение величины импульса анодного тока с 0.55 до 1.10 А/см² на СУ при 750°С расплаве KF-AlF₃ ($[KF]/[AlF_3] = 1.4$) с добавкой 1 мас.% Al₂O₃ приводит к увеличению анодного перенапряжения с 0.54 до 0.62 В при $lg(\tau) = -4$ и с 0.58 до 0.68 В при $lg(\tau) \approx -3$ (при времени появления пика перенапряжения). При этом пик перенапряжения на хронопотенциограммах при включении тока смещается по оси времени $lg(\tau)$ от -3 до -3.5 . Другими словами пик перенапряжения достигается раньше, как и последующее за ним перемешивание прианодного слоя. Это логично может быть объяснено увеличением интенсивности процесса газовыделения.

Влияние температуры

Из рисунка 2.15 можно проследить влияние температуры на хронопотенциограммы. Аналогично стационарным исследованиям повышение температуры расплава с 700 до 800°С приводит к понижению перенапряжения анодного процесса с 0.63 до 0.54 В в момент времени $lg(\tau) = -4$ и с 0.68 до 0.57 В при $lg(\tau) = -3$. Пик анодного перенапряжения при повышении температуры смещается по оси времени $lg(\tau)$ от -3 до -3.4 , что, как и в случае повышения

анодной плотности тока, связано с интенсификацией всех стадий анодного процесса, результатом которых является ускоренный рост газовых пузырьков и их отрыв с поверхности.

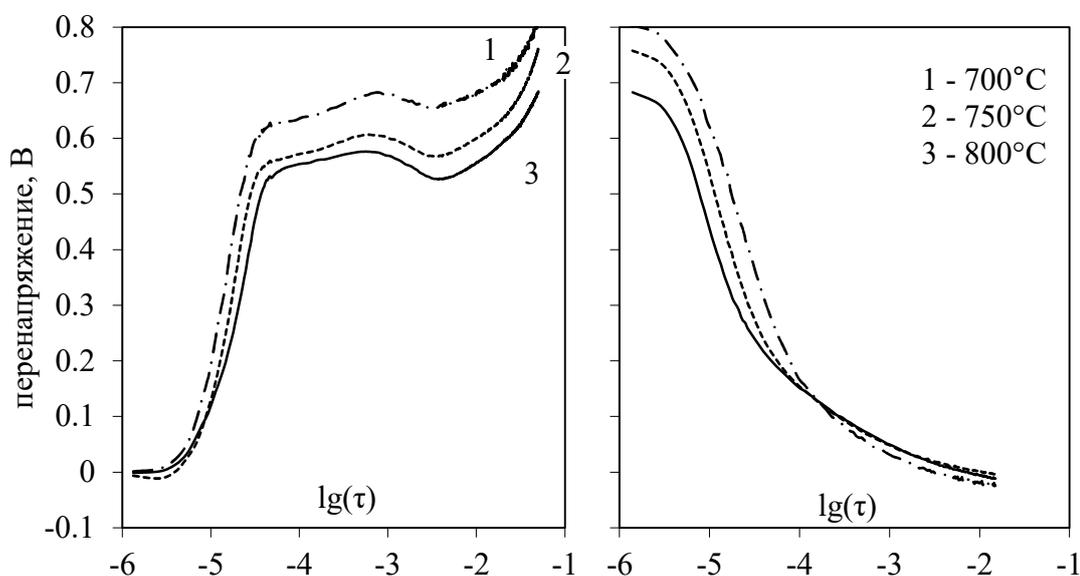


Рисунок 2.15 – Хронопотенциограммы на СУ аноде в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.4$) с добавкой 1.0 мас.% Al_2O_3 после включения и отключения тока величиной 0.86 A/cm^2 при разной температуре

Влияние мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$

При повышении мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ с 1.2 до 1.4 анодное перенапряжение и вид хронопотенциограмм практически не меняются (см. рисунок 2.16). При дальнейшем повышении величины $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ с 1.4 до 1.6 анодное перенапряжение увеличивается на 50-60 мВ. При этом положение пика анодного перенапряжения по оси времени не меняется во всем интервале величины $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ (от 1.1 до 1.6). С учетом ранее полученных зависимостей, описывающих заметное влияние мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ на перенапряжение анодного процесса на стеклоуглероде (см. рисунок 2.10), можно отметить, что изменение физико-химических свойств расплава при изменении величины $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ практически не сказывается на начальных стадиях формирования центров зарождения и последующего роста газовых пузырьков. При этом изменение величины $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ сказывается на скорости последующей релаксации состава расплава в прианодном пространстве и может оказывать влияние на электрохимическую десорбцию промежуточных продуктов анодного процесса. На это указывает значительное, вплоть до 100 мВ, расхождение участков хронопотенциограмм после отключения тока после времени $\lg(\tau) = -4$.

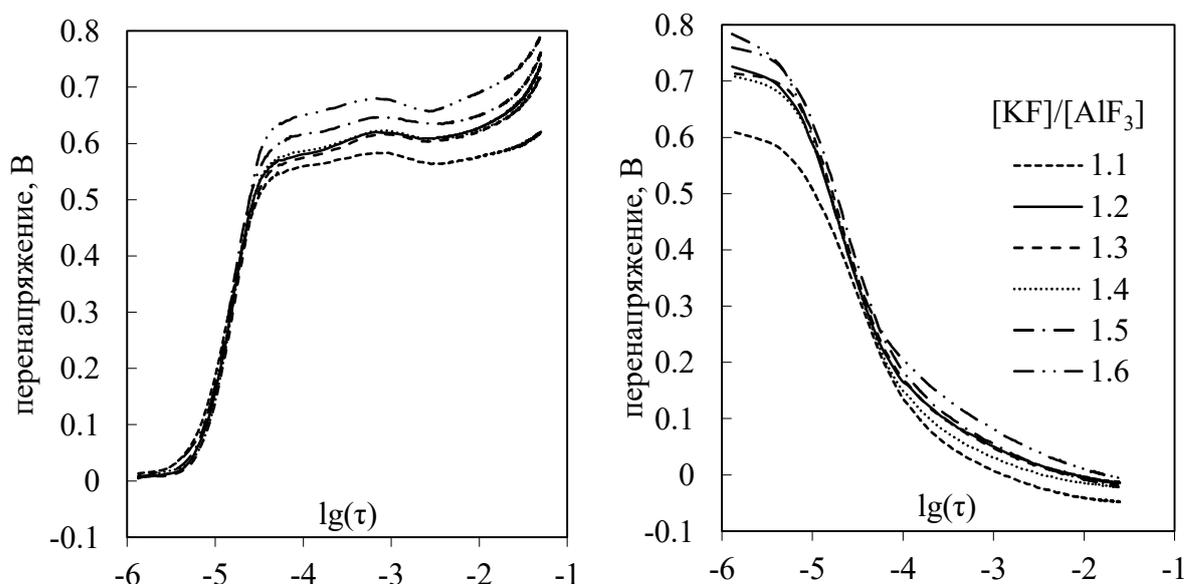


Рисунок 2.16 – Хронопотенциограммы на СУ аноде в расплаве KF-AlF₃ с добавкой 2.4 мас.% Al₂O₃ при температуре 750°C после включения и отключения тока величиной 0.83 А/см² при разном мольном отношении [KF]/[AlF₃]

Влияние концентрации Al₂O₃

Как видно из хронопотенциограмм, приведенных на рисунке 2.17, повышение концентрации Al₂O₃ в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃ с 1 до 5 мас.% приводит к понижению перенапряжения анодного процесса с 0.62 до 0.53 В при lg(τ) = -3 (область диффузионных процессов) и практически не меняет перенапряжение переноса заряда, соответствующее времени lg(τ) = -4. Положение пика анодного перенапряжения на оси времени с ростом концентрации Al₂O₃ в расплаве смещается в область меньших времен, а сам пик постепенно сглаживается. Это указывает на снижение вклада составляющих анодного перенапряжения, связанных с концентрационными и адсорбционными затруднениями при протекании исследуемого процесса. Снижение адсорбционного перенапряжения может быть также вызвано уменьшением поверхностного натяжения расплава при увеличении концентрации Al₂O₃ в нем, повышением смачиваемости СУ анода расплавом и улучшением газоотвода.

Таким образом, можно предположить, что при концентрации Al₂O₃ в расплаве 2 мас.% и выше анодный процесс на стеклоуглероде в исследуемом расплаве не лимитируется диффузией, в то время как перенос заряда и электрохимическая десорбция становятся скоростьопределяющими. Подобные выводы были отмечены при анализе литературных данных о влиянии концентрации Al₂O₃ на кинетику и механизм анодного процесса на углероде в криолит-глиноземном расплаве (см. таблицу 2.1).

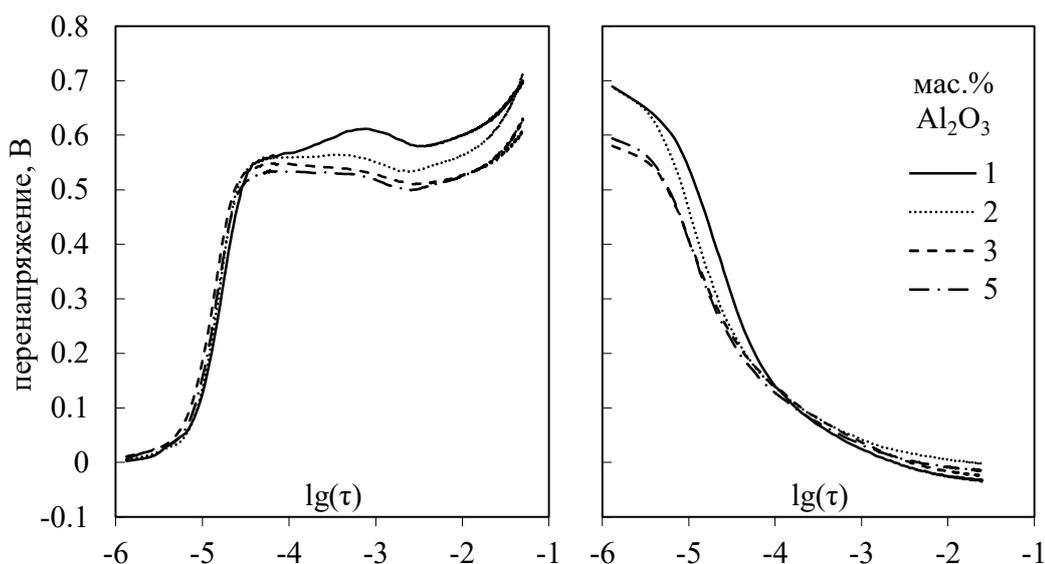


Рисунок 2.17 – Хронопотенциограммы на СУ аноде в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.4$) с разным содержанием Al_2O_3 при температуре 750°C после включения и отключения тока величиной 0.83 A/cm^2

Влияние добавок фторидов натрия и лития

Влияние добавок NaF и LiF в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на ход хронопотенциограмм можно проследить из рисунка 2.18. Добавка LiF практически не влияет на анодное перенапряжение, в то время как влияние добавки NaF аналогично добавке Al_2O_3 в исследуемый расплав. То есть, при повышении концентрации NaF в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 0 до 5 мас.% (при прочих равных условиях) заметно сглаживается пик анодного перенапряжения, формирующийся на хронопотенциограмме при включении тока. Это соответствует уменьшению концентрационных и активационных затруднений. При этом добавка NaF не влияет на анодное перенапряжение на участке от $\lg(\tau) = -4$ хронопотенциограммы при отключении анодного тока

2.4.3 Межфазная емкость стеклоуглеродного анода

Как было отмечено выше, рост анодного перенапряжения на начальных участках на хронопотенциограммах (до $\lg(\tau) = -4$) вызван зарядом двойного электрического слоя, и из наклона этих участков может быть оценена емкость двойного электрического слоя (C_d) по выражению:

$$C_d = i/(\Delta\eta/\Delta\tau) \quad (2.13)$$

где i – величина импульса анодной плотности тока, A/cm^2 ; $\Delta\eta$ – изменение перенапряжения при заряде двойного электрического слоя; Δt – время зарядки двойного электрического слоя.

Однако, учитывая относительно высокие температуры расплава и расторможенность всех физико-химических процессов в них, можно предположить, что уже до этих времен на электроде начинаются фарадеевские процессы. В этом случае разделить окончание зарядки двойного электрического слоя и начало фарадеевского процесса не представляется возможным, и оцененные значения будут вероятнее всего, иметь физический смысл межфазной емкости электрода.

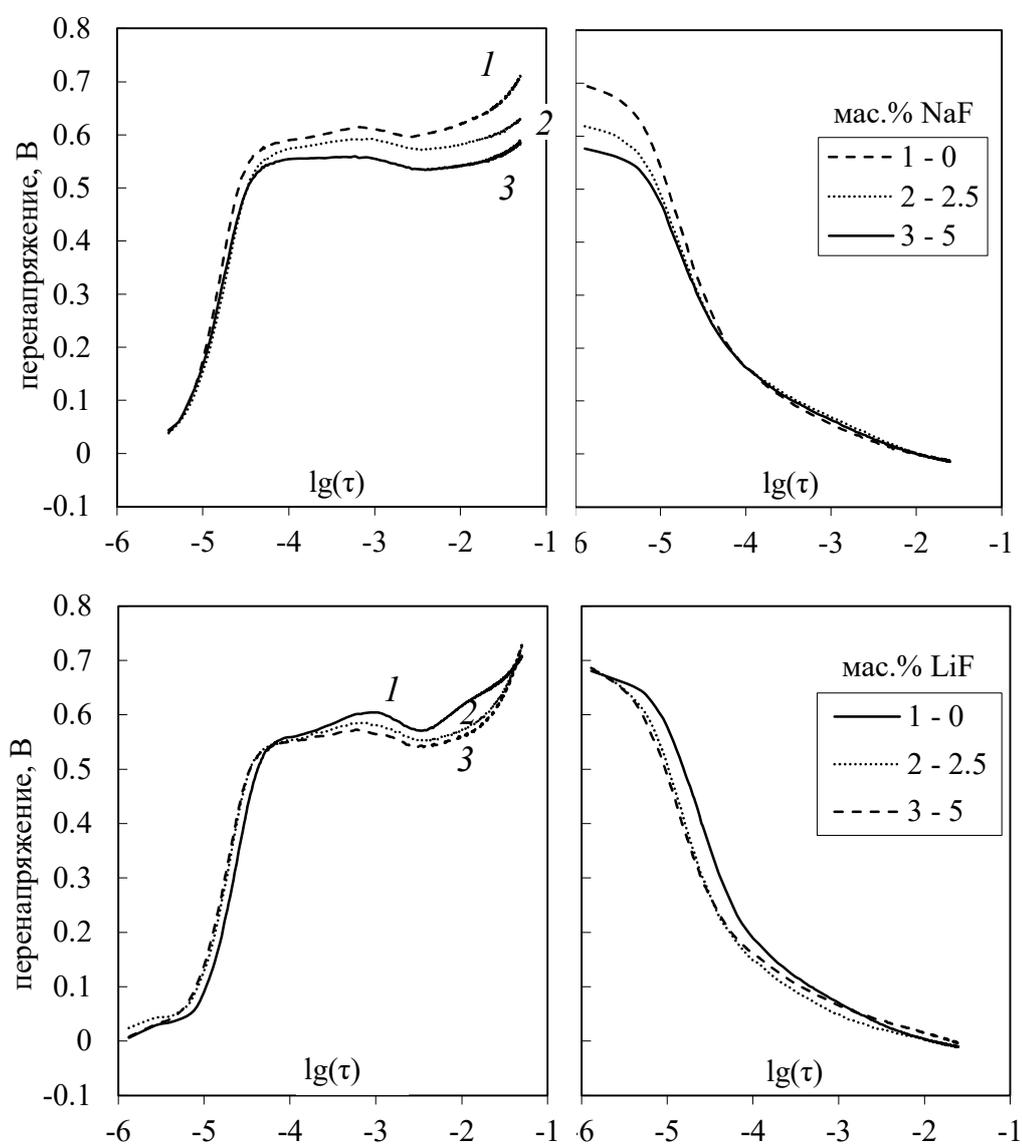


Рисунок 2.18 – Хронопотенциграммы на СУ аноде в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3$ ($CR = 1.4$) с 2.4 мас.% Al_2O_3 и добавками до 5 мас.% NaF и LiF при температуре 750°C после включения и отключения тока величиной $0.83 \text{ A}/\text{cm}^2$

Рассчитанная для этих участков межфазная емкость на СУ аноде имеет тенденцию к снижению с ростом плотности тока. На рисунке 2.19 представлены интервалы и среднее значение емкости при разных импульсах анодной плотности тока. Аналогичным образом с повышением плотности тока меняется емкость углеродных анодов в криолит-глиноземном расплаве при 1000°C [4, 193, 197].

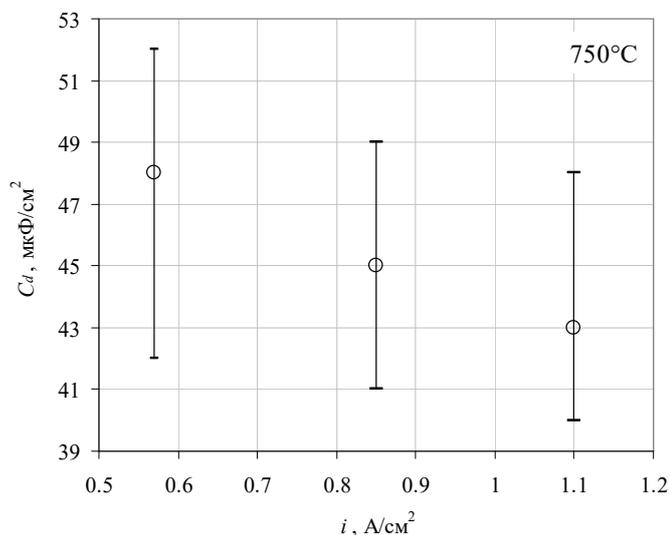


Рисунок 2.19 – Значения межфазной емкости СУ анода при разных величинах импульса анодного тока в расплавах на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃ при температуре 750°C

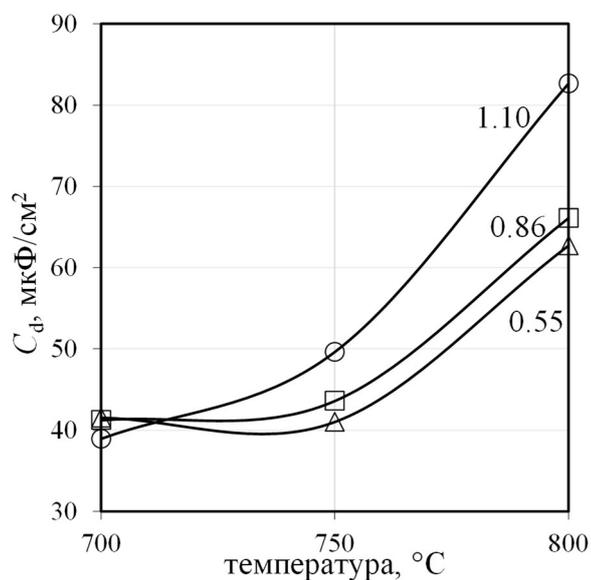


Рисунок 2.20 – Зависимость межфазной емкости СУ анода от температуры в расплаве KF-AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.4) с добавкой 1 мас.% Al₂O₃ при импульсах анодной плотности тока 0.55, 0.85 и 1.10 А/см²

Наибольшее влияние на значение межфазной емкости стеклоуглерода оказывает температура, причем ее повышение с 700 до 800°C приводит к нелинейному росту емкости (см. рисунок 2.20). Подобные изменения емкости на электродах наблюдаются в ряде расплавленных галогенидов [199, 200], а также в твердых электролитах [201].

2.5 Хроновольтамперометрия на стеклоуглероде

На рисунке 2.21 представлены типичные вольтамперограммы, полученные на СУ в расплаве в расплаве KF-AlF₃ с мольным отношением [KF]/[AlF₃] = 1.5 с концентрацией 2.4 мас.% Al₂O₃ при скорости развертки потенциала 1 В/с [202]. При развертке потенциала в анодную сторону при потенциале 1.5-1.6 В наблюдается четкий пик, связанный с окислением кислородсодержащих ионов. Резкий спад тока до значений 0.05-0.1 А при дальнейшей поляризации электрода связан с уменьшением концентрации кислородсодержащих ионов в прианодном слое до нуля и формированием на углеродном электроде плохо проводящих пленок С-Ф. На обратном ходе вольтамперограмм также наблюдается резкий рост тока, обусловленный десорбцией этих пленок. Из рисунка 2.21 видно, что при многократной поляризации вольтамперограммы на СУ воспроизводятся.

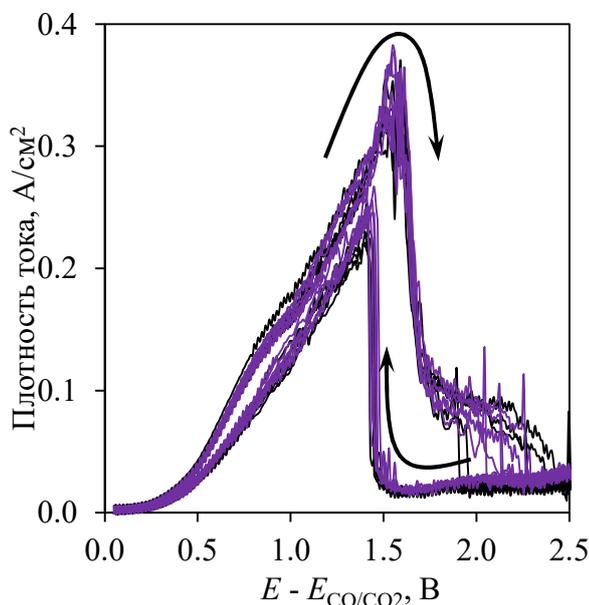


Рисунок 2.21 – Вольтамперограммы на СУ в расплаве KF-AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.5) с 2.4 мас.% Al₂O₃ при температуре 785°C и скорости развертки 1 В/с [202]

На рисунке 2.22, А представлены вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве KF-AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.5) с концентрацией 3.2 мас.% Al₂O₃ в зависимости от

скорости развертки потенциала. Видно, что пик на представленных зависимостях формируются уже при скорости развертки потенциала 1 В/с, а повышение скорости развертки потенциала приводит к росту пикового значения отклика тока. Зависимость тока пика от квадратного корня величины скорости развертки (см. рисунок 2.22, Б) линейна, при этом ее экстраполяция не пересекает начало координат. Это указывает на то, что исследуемый процесс не является электрохимически обратимым.

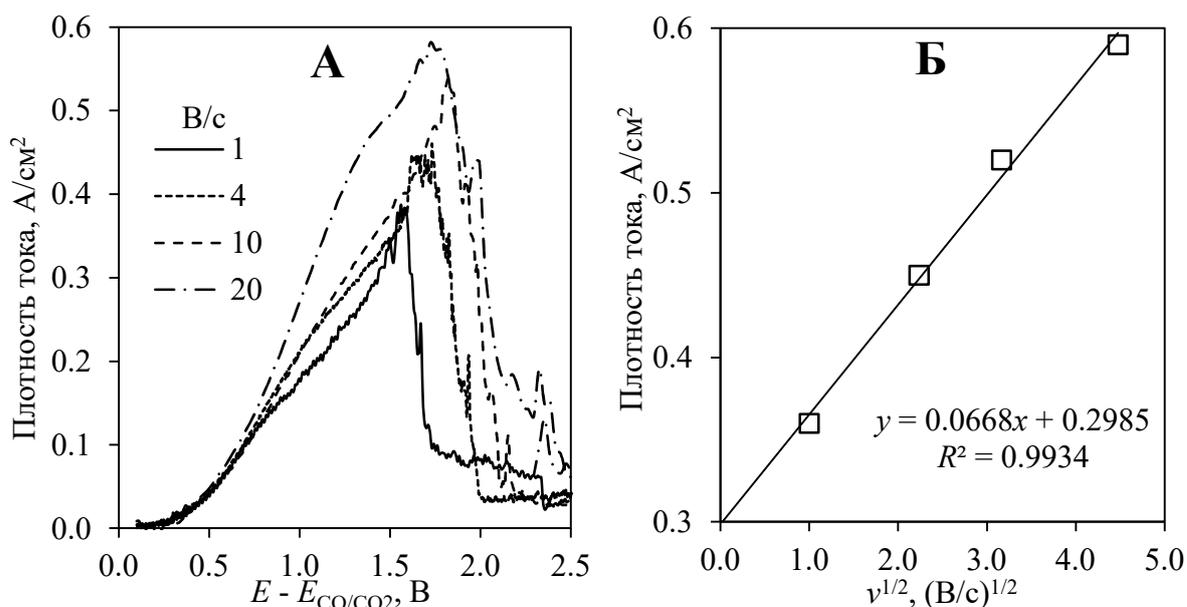


Рисунок 2.22 – Вольтамперограммы (А) на СУ в расплаве KF-AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.5) с концентрацией 3.2 мас.% Al₂O₃ при температуре 785°C и скоростях развертки потенциала 1-20 В/с и зависимость (Б) плотности тока пика от квадратного корня скорости развертки потенциала [202]

На рисунке 2.23 представлены вольтамперограммы, полученные на СУ в расплаве KF-AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.5) при температуре 785°C с разным содержанием Al₂O₃, а также эмпирическая зависимость пиковых значений отклика тока от содержания Al₂O₃ в расплаве. С ростом содержания Al₂O₃ в расплаве пиковые значения отклика линейно повышаются, что указывает на существенный вклад диффузионных затруднений в кинетику исследуемого процесса.

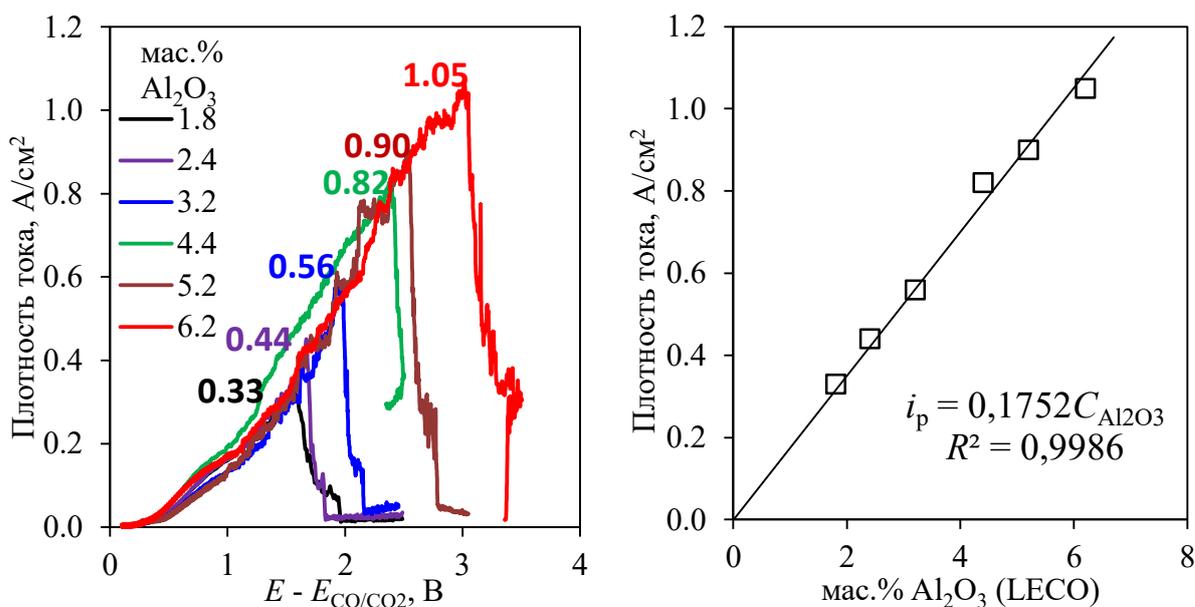
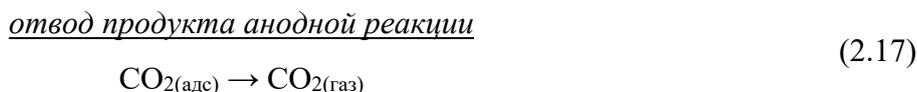
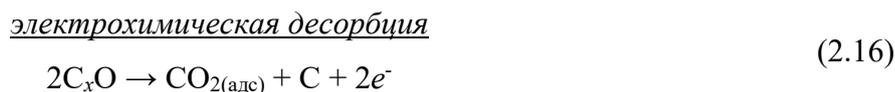
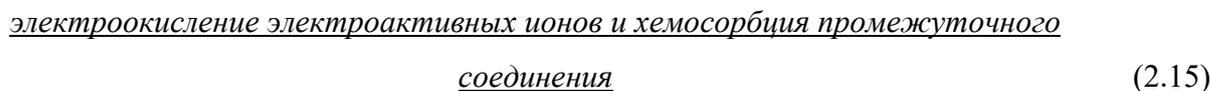
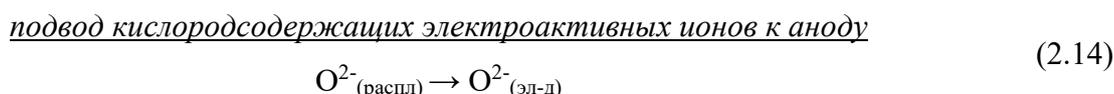


Рисунок 2.23 – Вольтамперограммы на СУ в расплаве KF-AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.5) при температуре 785°C и скорости развертки 1 В/с в зависимости от концентрации Al₂O₃ и зависимость пикового значения отклика тока на стеклоуглеродном электроде от концентрации Al₂O₃ [202]

2.6 Разработка модельного описания анодного процесса на углероде

На основании многочисленных электрохимических исследований [4, 79, 151-156, 203] имеются устоявшиеся представления о закономерностях механизма процесса на углеродных анодах в криолит-глиноземных расплавах в области температур 950-1050°C. Согласно этим представлениям, анодный процесс включает в себя следующие стадии:



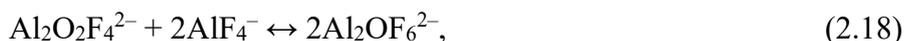
Скорость стадии (2.14) фактически определяется предшествующей химической реакцией в расплаве, а именно, растворением Al₂O₃ и образованием кислородсодержащих

электроактивных ионов. В свою очередь, скорость остальных стадий зависит от условий поляризации, материала анода и его смачиваемостью расплавом.

С учетом вышеприведенных экспериментальных результатов полагаем, что базовые закономерности анодного процесса на углероде при понижении температуры и замены криолит-глиноземного расплава ($\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) на расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ сохраняются.

2.6.1 Ионный состав расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Согласно спектроскопическим данным [7, 145-150], ионный состав исследуемых нами расплавленных систем $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с мольным отношением $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1\text{-}2$ мол/мол представлен ионами K^+ , AlF_4^- , AlF_5^{2-} , $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$, $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$. Отношение концентраций $\text{AlF}_5^{2-}/\text{AlF}_4^-$ зависит от величины $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$, а кислородсодержащие ионы находятся в динамическом равновесии, например [4, 93, 142-145]:



которое описывается константой равновесия (K_p):

$$K_p = \frac{C^2(\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-})}{C(\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}) \cdot C^2(\text{AlF}_4^-)} \quad (2.19)$$

Учитывая пониженную температуру исследуемых расплавов и высокую способность ионов Al^{3+} к комплексообразованию в сравнении с ионами F^- , относительную долю последних в расплаве KF-AlF_3 , в первом приближении, будем считать несущественной по сравнению с ионами AlF_4^- и AlF_5^{2-} . Аналогично, можно констатировать, что доля свободных ионов O^{2-} при растворении Al_2O_3 в расплаве KF-AlF_3 будет пренебрежимо мала. Таким образом, основными кислородсодержащими ионами в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ будут $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ и $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$.

Также, согласно термодинамическим оценкам [147, 150], энергия химических связей атомов в ионе $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ (в расчете на один атом кислорода) ниже, чем в ионе $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$. Следовательно, можно полагать, что первый из этих ионов ($\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$) при анодном (электрохимическом) окислении углерода более активен, при этом первый атом кислорода отщепляется от него при окислении легче второго. Эти представления будут использованы нами далее при описании модели анодного процесса.

2.6.2 Механизм анодного процесса на углероде в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

С учетом вышеизложенного представим суммарный анодный процесс электроокисления кислородсодержащих ионов на углероде в виде последовательно-параллельно протекающих реакций (I) и (II):



с парциальными плотностями токов i_{I} , i_{II} :

$$i_{\text{I}} = i_{01} \left\{ \frac{X}{X_0} \cdot \left(\frac{1 - \Theta}{1 - \Theta_0} \right) \cdot e^{\frac{2\alpha\eta F}{RT}} - \frac{Y}{Y_0} \cdot \frac{\Theta}{\Theta_0} \cdot e^{\frac{-2(1-\alpha)\eta F}{RT}} \right\} \quad (2.20)$$

$$i_{\text{II}} = i_{02} \left\{ \frac{X}{X_0} \cdot \frac{\Theta}{\Theta_0} \cdot e^{\frac{2\alpha\eta F}{RT}} - \frac{Y}{Y_0} \cdot \left(\frac{1 - \Theta}{1 - \Theta_0} \right) \cdot e^{\frac{-2(1-\alpha)\eta F}{RT}} \right\} \quad (2.21)$$

где η – перенапряжение анодного процесса, В; i_{01} , i_{02} – плотности токов обмена реакций (I) и (II), А/см²; Θ , Θ_0 – степени заполнения поверхности анода промежуточным адсорбированным веществом $\text{CO}_{\text{адс}}$, текущая и равновесная, соответственно; X , Y (X_0 , Y_0) – концентрации ионов $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ и $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ в прианодном слое расплава, текущие и равновесные, соответственно, мол/см³; α – коэффициент переноса заряда.

В уравнениях (2.20) и (2.21) учтены поляризационные затруднения, связанные с переносом заряда через межфазную границу электрод/электролит, изменение адсорбционного состояния частиц $\text{CO}_{\text{адс}}$ на электродной поверхности, а также концентрационные изменения в прианодном слое электролита электроактивных компонентов среды ($\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ и $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$).

В последовательность электродных реакций (I) и (II) не включена теоретически возможная реакция прямой термической десорбции с электродной поверхности анодного продукта $\text{CO}_{\text{адс}} \rightarrow \text{CO}_{\text{расплав}}$, поскольку основным продуктом анодной реакции (за исключением очень малых плотностей тока) является CO_2 , а не CO [4, 79, 142-145]. В результате ток (поток) десорбции $\text{CO}_{\text{адс}} \rightarrow \text{CO}_{\text{расплав}}$ должен быть значительно меньше аналогичного параметра для электрохимической реакции (II). При понижении температуры и переходе к расплаву $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ указанное расхождение токов будет только усиливаться.

Стационарный процесс

Согласно равновесию (2.18), соотношение концентраций кислородсодержащих ионов в прианодном слое удовлетворяет условию $(X/X_0) \approx (Y/Y_0)^2$. Предполагаем, что указанное равенство сохраняется примерно постоянным во всем интервале плотностей тока. Количественные меры величин X_0 и Y_0 при заданной общей концентрации Al_2O_3 в расплаве будут определяться константой равновесия (2.19) и частично величиной $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ (долей AlF_4^- в расплаве). Если равновесие (2.18) сдвинуто влево, основным кислородсодержащим ионом в расплаве является $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$, в то время как ион $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ является примесным. В этом случае (случай А), в соответствии с принципами диффузионной кинетики, изменение концентрации первого из них, как определяющей в основном массоперенос, можно описать уравнением $(X/X_0) = (1 - i/i_d)$. Тогда, для второго будет справедливо соотношение $(Y/Y_0) = (1 -$

$i/i_d)^{1/2}$, где i – суммарная плотность тока, i_d – предельная плотность тока. Стоит пояснить, что в данном случае предельная плотность тока характеризует суммарный анодный процесс, и указанные выражения справедливы, поскольку электроактивные ионы, концентрация которых определяет предельную плотность тока, принимают участие в обеих электродных реакциях (I) и (II). Если же равновесие (2.18) сдвинуто вправо (случай Б), основным кислородсодержащим ионом является $Al_2OF_6^{2-}$, а ион $Al_2O_2F_4^{2-}$ – примесный. Тогда изменения концентраций ионов можно записать как $(Y/Y_0) = (1 - i/i_d)$, $(X/X_0) = (1 - i/i_d)^2$. С учетом обоих случаев, итоговые соотношения для плотностей токов i_I , i_{II} можно преобразовать:

$$i_I = i_{01} \left\{ \left(1 - \frac{i}{i_d}\right)^n \cdot \left(\frac{1 - \Theta}{1 - \Theta_0}\right) \cdot e^{\frac{2\alpha n F}{RT}} - \left(1 - \frac{i}{i_d}\right)^{n/2} \cdot \frac{\Theta}{\Theta_0} \cdot e^{\frac{-2(1-\alpha)\eta F}{RT}} \right\} \quad (2.22)$$

$$i_{II} = i_{02} \left\{ \left(1 - \frac{i}{i_d}\right)^n \cdot \frac{\Theta}{\Theta_0} \cdot e^{\frac{2\alpha n F}{RT}} - \left(1 - \frac{i}{i_d}\right)^{n/2} \cdot \left(\frac{1 - \Theta}{1 - \Theta_0}\right) \cdot e^{\frac{-2(1-\alpha)\eta F}{RT}} \right\} \quad (2.23)$$

где $n = 1$ (случай А) или $n = 2$ (случай Б).

В модельных расчетах с использованием системы уравнений (2.22) и (2.23) и учетом параллельного протекания реакций (I) и (II) в стационарном режиме ($i_I = i_{II} = i/2$) необходима оценка ряда величин: i_d , i_{01} , i_{02} , α , Θ_0 . В приближенном расчете воспользуемся следующими допущениями. Значение i_d берем из имеющихся экспериментальных зависимостей $i(\eta)$. Значения i_{02} и α можно оценить из сопоставления эксперимента с уравнением (2.23), пренебрегая его второй частью для высоких перенапряжений (когда $\Theta \rightarrow 1$, $(1 - \Theta)/(1 - \Theta_0) \rightarrow 0$) и линеаризуя оставшуюся его часть $\ln i_{II} \approx \ln(i_{02}/\Theta_0) + 2\alpha n F/RT$. Далее, используя полное уравнение (2.23) и экспериментальную кривую $i(\eta)$ при малых и средних перенапряжениях, рассчитываем зависимость $\Theta = f(\Theta_0, \eta)$. В большинстве случаев значения Θ_0 принимаем равными 0.1 [160]. Сопоставляя на заключительном этапе расчетную зависимость (2.22) с экспериментальной, оцениваем значение i_{01} . К тому же результату можно прийти, если учесть в стационарном режиме равенство парциальных токов $i_I = i_{II}$ и из системы уравнений (2.22) и (2.23) получить функциональную зависимость $F\{i_{01}, i_{02}, \Theta_0, \Theta, \eta\} = 0$, позволяющую в предельном случае высоких перенапряжений оценить соотношение токов обмена i_{01}/i_{02} .

Нестационарный процесс

Динамическое развитие процесса при выводе электродной системы из равновесия гальваностатическим импульсом будет определяться следующими уравнениями:

$$C_d \frac{dU}{d\tau} = i - i_f \quad (2.24)$$

$$2FN_0 \frac{d\Theta}{d\tau} = i_I - i_{II} \quad (2.25)$$

$$\frac{dX}{d\tau} = D_X \frac{\partial^2 X}{\partial l^2} + k_1 Y^2 - k_2 X \quad k = \frac{k_1}{k_2} \quad (2.26)$$

$$\frac{dY}{d\tau} = D_Y \frac{\partial^2 Y}{\partial l^2} + k_3 X^{0.5} - k_4 Y \quad k^{-0.5} = \frac{k_3}{k_4} \quad (2.27)$$

$$\frac{dZ}{d\tau} = D_Z \frac{\partial^2 Z}{\partial l^2} \quad (2.28)$$

с граничными условиями:

$$\left. \frac{dX}{dl} \right|_{l=0} = \frac{i_f}{2FD_X}, \quad \left. \frac{dY}{dl} \right|_{l=0} = -\frac{i_f}{2FD_Y}, \quad \left. \frac{dZ}{dl} \right|_{l=0} = -\frac{i_{II}}{2FD_Z} \quad (2.29)$$

где i_f – фарадеевская плотность тока, $i_f = i_I + i_{II}$, А/см²; Z (Z_0) – объемная (моль/см³) концентрация CO₂ в расплаве у поверхности анода в ходе электрохимического процесса (в равновесии); C_d – емкость двойного электрического слоя, мкФ/см²; N_0 – число молей адсорбированного вещества на 1 см² при монослойном покрытии, $N_0 = 4 \cdot 10^{-9}$ моль/см³; D_X , D_Y , D_Z – коэффициенты диффузии соответствующих ионов, см²/с; l – расстояние от плоскости электрода, мм; k – динамическая константа реакции (2.18), характеризующая изменение соотношения форм ионов $k = X/Y^2$ в ходе процесса, отн.ед; k_1 - k_4 – прямые и обратные константы скорости реакции (2.18), отн.ед.

В приведенных уравнениях по рассматриваемой модели учтены следующие процессы: зарядка двойного электрического слоя (2.24), изменение адсорбционного состояния промежуточного продукта реакции CO_{ads} на анодной поверхности (2.25), диффузионные процессы в прианодном слое с участием активных компонентов Al₂O₂F₄²⁻, Al₂OF₆²⁻ и CO₂ (2.26)-(2.28) с граничными условиями (2.29). Диффузионные процессы рассматриваются в одномерной геометрии. Особенностью их модельного рассмотрения является учет возможного взаимного химического превращения кислородсодержащих ионов в прианодном слое согласно реакции (2.18) с константами скоростей прямых и обратных реакций k_1 - k_4 . Отметим также, что в уравнении (2.21) для парциального тока i_2 в данном случае в явном виде учтен диффузионный отвод от электродной поверхности CO₂, являющегося продуктом электродной реакции, растворенным в расплаве.

Система уравнений (2.20), (2.21) и (2.24)-(2.29) решается в общем случае численным методом. Ее решением являются временные и пространственные зависимости параметров η , i_1 , i_2 , Θ , X , Y , Z . Первая из полученных зависимостей доступна экспериментальному наблюдению для реальной электродной системы. Остальные характеризуют сопутствующие изменения параметров системы и обычно скрыты для прямого наблюдения, если не используются какие-либо дополнительные специальные методы исследования. В качестве задаваемых параметров использованы значения i_{01} , i_{02} , оцененные из модельных представлений относительно стационарных поляризационных зависимостей. Константа равновесия реакции (2.18) в большинстве расчетов была принята равной 40. Это обеспечивало

согласно немногочисленным литературным данным [7, 146-149] распределение суммарной концентрации Al_2O_3 в исследуемых расплавах при рабочих температурах на две доли, соответствующие ионам $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ и $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$, вторая из которых преобладает. Так, при суммарной концентрации Al_2O_3 , равной $0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ концентрация первого иона составляет $6.8 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, второго – $1.3 \cdot 10^{-3}$ моль/см³. Коэффициенты диффузии всех активных ионов в расплаве при расчетах были приняты равными $1 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

Расчет стационарных поляризационных зависимостей на углеродном аноде

Анализ результатов моделирования по уравнениям (2.22) и (2.23) для случаев **А** и **Б** показал (см. рисунок 2.24), что наилучшего совпадения расчетных модельных поляризационных зависимостей с экспериментальными удается достичь для случая **Б**, когда равновесие (2.18) сдвинуто вправо, и преобладающими кислородсодержащими ионами в расплаве являются ионы $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$. Этот факт может также указывать на то, что равновесие (2.18) может лимитировать анодный процесс в целом (по крайней мере, при высоких плотностях тока), поскольку в ходе электродного процесса по мере потребления наиболее “активных” ионов $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ оно должно постоянно и с высокой скоростью релаксировать.

Причиной некоторого несовпадения экспериментальной и модельной поляризационной зависимости при плотностях тока от ~ 0.2 до 0.5 А/см² (см. рисунок 2.35), вероятнее всего, являются неучтенные в модельном описании процессы конвекции, которые при повышении плотности тока усиливаются за счет активного газовыделения.

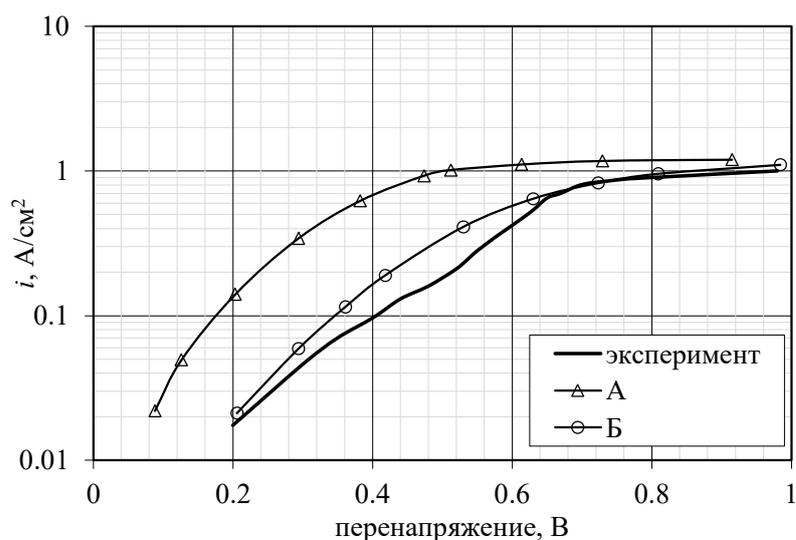


Рисунок 2.24 – Экспериментальная поляризационная зависимость на СУ аноде в расплаве $\text{KF-AlF}_3-(2.4 \text{ мас.}\%)\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.4$) и модельные поляризационные зависимости (А,

Б), рассчитанные при следующих параметрах:

$$T = 1023\text{K}, \Theta_0 = 0.1, \alpha = 0.375, i_d = 1.2 \text{ A/cm}^2, i_{01} = 6.0 \text{ mA/cm}^2, i_{02} = 0.3 \text{ mA/cm}^2$$

Таким образом, все последующие расчеты и анализ расчетных модельных зависимостей проведены для случая **Б**. В большинстве случаев ($\approx 90\%$) отклонение расчетных зависимостей от экспериментальных не превышало 20-40 мВ, при этом их наклон и общий ход совпадали (см. рисунок 2.24). Для температуры 750°C рассчитанные значения i_{02} для всех рассмотренных зависимостей находятся в диапазоне от 0.1 до 0.83 мА/см^2 ; среднее значение – 0.31 мА/см^2 . Рассчитанные значения i_{01} меняются от 1 до 9.1 мА/см^2 ; среднее значение – 4.1 мА/см^2 . Полученные значения коэффициента переноса заряда составили от 0.27 до 0.52; среднее значение – 0.41. В среднем ток обмена i_{02} для электродной реакции (II) на порядок меньше тока обмена i_{01} реакции (I). Таким образом, можно констатировать замедленность реакции II, т.е. эту реакцию можно считать лимитирующей электродный процесс в целом.

Максимальные значения i_{02} были достигнуты для поляризационных зависимостей, полученных в расплавах с соотношением $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.2-1.35$ и составили $0.45-0.75\text{ мА/см}^2$. За пределами этого диапазона значения i_{02} уменьшаются до $0.1-0.25\text{ мА/см}^2$. Ток обмена i_{01} , напротив, практически не зависит от соотношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$.

На рисунке 2.25 приведено влияние мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ на рассчитанные токи обмена: i_0 – по уравнению Тафеля для средних значений перенапряжения на экспериментальной зависимости (без разделения электродного процесса на две стадии); i_{02} – по модельным уравнениям для стадии II электродного процесса. Если сравнить приведенные на рисунках 2.10 и 2.25 зависимости, то видно, что они антибатны. Это естественно, поскольку в зависимости от величины $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ здесь приведены различные по физическому смыслу параметры – перенапряжение и ток.

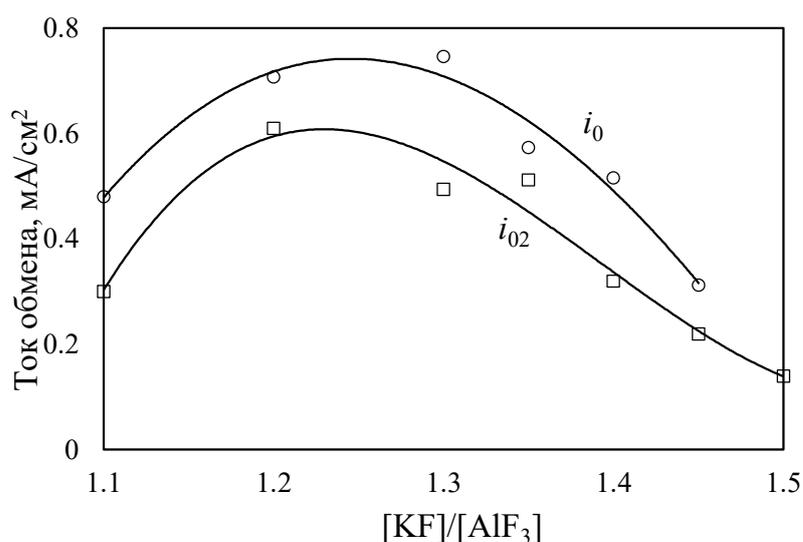


Рисунок 2.25 – Плотности токов обмена i_{02} и i_0 (мА/см²), оцененные из гальваностатических поляризационных зависимостей, полученных на стеклоуглероде в расплаве KF-AlF_3 -(2.4 мас.%) Al_2O_3 при 750°C с разным мольным отношением $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$

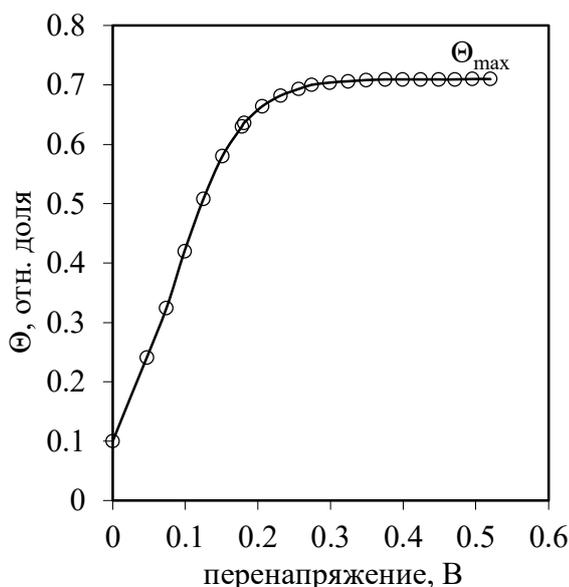


Рисунок 2.26 – Расчетная зависимость $\Theta(\eta)$ для анодной поляризационной зависимости, полученной на СУ в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(2.4 мас. \%)\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.4$)

И наконец, на рисунке 2.26 приведен пример расчета зависимости изменения степени заполнения поверхности анода Θ от анодного перенапряжения: ее значение возрастает в интервале перенапряжений от 0 до 0.2-0.3 В после чего не меняется. Верхнее плато соответствует Θ_{max} и является функцией отношения i_{02}/i_{01} . При изменении принятого в расчете значения Θ_0 вид зависимости $\Theta(\eta)$ качественно не меняется, меняется лишь значение Θ_{max} .

Расчет нестационарных поляризационных зависимостей на углеродном аноде

Моделирование параметров анодного процесса в нестационарном режиме выполняли при следующих параметрах:

$$\begin{aligned}
 i &= 0.3 \text{ А/см}^2, \Theta_0 = 0.1, i_{01} = 5 \text{ мА/см}^2, i_{02} = 0.3 \text{ мА/см}^2, T = 1023\text{К}, C_d = 50 \text{ мкФ}, D_X = \\
 D_Y = D_Z &= 0.00001 \text{ см}^2/\text{с}, C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.000304 \text{ моль/см}^3, k_2 = k_4 = 1000, K_p = 40 \quad (2.30) \\
 Z_0 &= 0.00001 \text{ моль/см}^3, N_0 = 4 \cdot 10^{-9} \text{ моль/см}^2,
 \end{aligned}$$

Согласно модельным расчетам, последовательность явлений на межфазной границе электрод/электролит при нестационарной поляризации углеродного анода в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ представляется следующим образом. При включении поляризующего тока начинается зарядка двойного электрического слоя (см. рисунок 2.27) и формирование фарадеевского тока $i_f = i_I + i_{II}$ (см. рисунок 2.28). Длительность зарядки контролируется величиной анодного тока и емкостью двойного электрического слоя. Из двух выделенных стадий (I, II) наиболее интенсивно возрастает ток i_I (с более высоким током обмена i_{01}). Ток i_{II} растет медленнее. К моменту времени $\tau \approx 10^{-4}$ с, когда зарядка двойного электрического слоя в основном уже завершено, концентрации активных компонентов в электролите и на

поверхности электрода еще близки к равновесным (см. рисунок 2.29), и это позволяет оценить ток обмена не лимитирующей стадией (I):

$$i_{01} + i_{02} \approx i_{01} = i \cdot (e^{2\alpha F \eta^* / RT})^{-1} \quad (2.31)$$

где η^* – величина начального скачка потенциала (при $\tau \approx 10^{-4}$ с). Среднее значение i_{01} при температуре 750°C составило 1.5 mA/cm^2 , что попадает в интервал значений, оцененных при моделировании стационарного процесса (среднее значение 4.1 mA/cm^2).

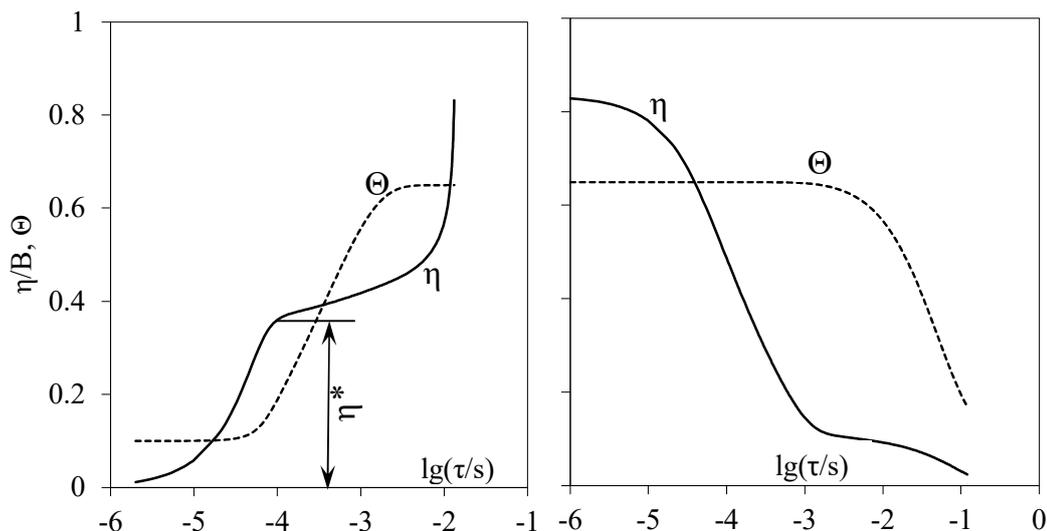


Рисунок 2.27 – Расчетные зависимости изменения анодного перенапряжения и степени заполнения поверхности углеродного анода в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при включении и отключении поляризующего тока. Параметры расчета – (2.30)

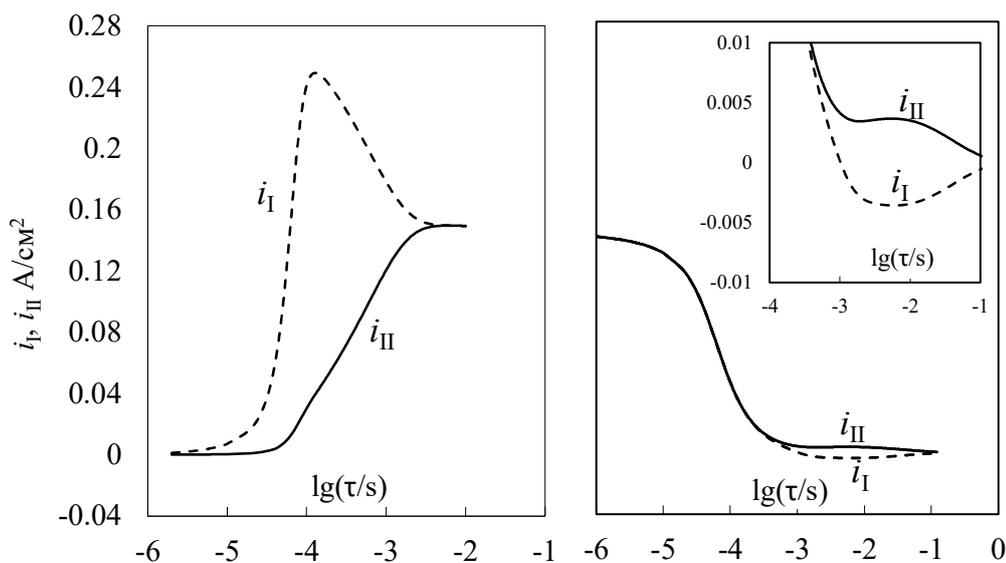


Рисунок 2.28 – Расчетные зависимости изменения парциальных плотностей тока стадий анодного процесса на углеродном аноде в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при включении и отключении поляризующего тока. Параметры расчета – (2.30)

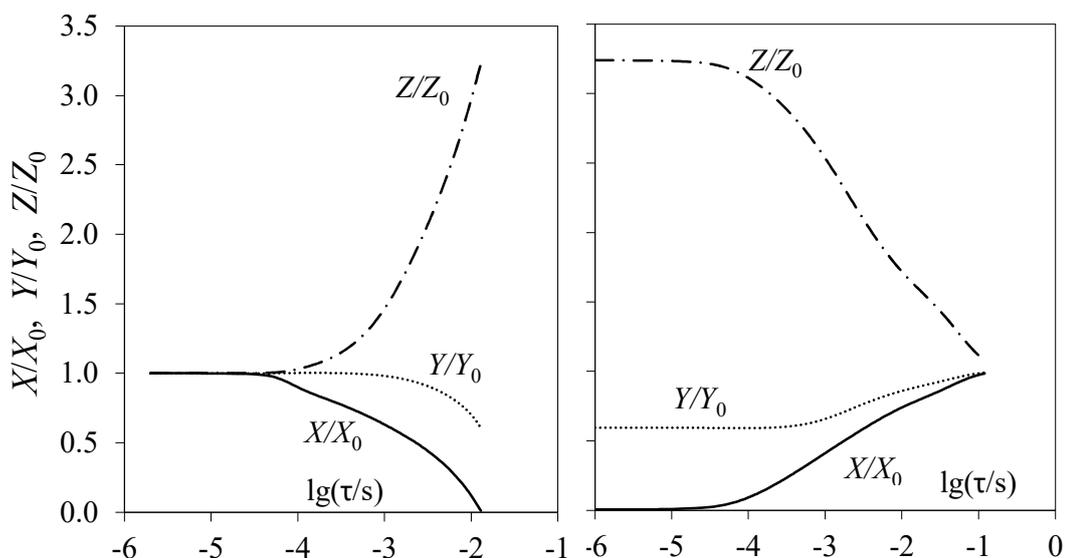


Рисунок 2.29 – Расчетные зависимости относительного изменения концентраций электроактивных ионов и CO_2 в прианодном слое углеродного анода в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при включении и отключении поляризующего тока. Параметры расчета – (2.30)

По мере приближения к стационарному режиму происходит выравнивание токов i_1 и i_{II} (см. рисунок 2.28). Этот процесс связан с изменением степени заполнения поверхности анода адсорбированным веществом $\text{CO}_{\text{адс}}$. Как видно из уравнений (2.20) и (2.21), определяющим параметром здесь является Θ . Рост ее величины различным образом влияет на изменение токов: i_1 – уменьшается, i_{II} – растет. Изменение адсорбционного состояния завершается (см. рисунок 2.27) примерно при $\tau \approx 10^{-3}$ с и достижении предельного значения Θ^* , соответствующего равенству:

$$i_{0\text{ef}} = \frac{i_{01}(1 - \Theta^*)}{1 - \Theta_0} = \frac{i_{02}\Theta^*}{\Theta_0} \quad (2.32)$$

Приведенный здесь параметр $i_{0\text{ef}}$ – представляет собою плотность эффективного тока обмена анодного процесса в квазистационарном режиме (когда $i_1 = i_{II}$) для обеих последовательных стадий. Видно, что $i_{02} < i_{0\text{ef}} < i_{01}$.

Изменение концентраций активных компонентов в электролите (см. рисунок 2.29) начинается практически одновременно с изменением Θ и продолжается после достижения предельного значения Θ^* : X – уменьшается, Z – возрастает, а характер изменения Y зависит от исходного соотношения X_0/Y_0 (регулируемого величиной константы k) и динамических констант k_1 - k_4 , определяющих интенсивность обмена по реакции (2.18). При достаточно высоких значениях констант k_1 - k_4 концентрации оксидных ионов (X и Y) будут изменяться (уменьшаться) соразмерно так, что равновесие (2.18) будет выполняться. При понижении значений указанных параметров скорость уменьшения величины X будет несоразмерно выше

и равновесие (2.18) окажется нарушенным [168]. Это и будет признаком наличия замедленной химической реакции, предшествующей электродному процессу.

Для иллюстрации этого положения проведем конкретный численный эксперимент. В качестве количественной меры изменяющихся констант k_1 - k_4 примем значения k_2, k_4 равными $1 \cdot 10^3$ (k_1, k_3 будут рассчитаны исходя из их величин и равновесной константы $K_p = 40$). Введем эффективный, динамический параметр $k_d = (X/X_0)/(Y/Y_0)^2$. Если обсуждаемое выше равновесное распределение концентраций X и Y не нарушается, то значение параметра k_d должно быть равно 1. Расчетный график зависимости k_d от $\lg(\tau)$ при варьируемых значениях k_2, k_4 приведен на рисунке 2.30. Видно, что уже при $\lg(\tau) \sim -4$ с значения k_d начинают отклоняться от 1 в меньшую сторону. С ростом τ отклонения нарастают. И главное, что с уменьшением значений k_2, k_4 эти отклонения увеличиваются. По-видимому, при значениях $k_2 = k_4 = 1 \cdot 10^3$ или меньших, факт существенного нарушения равновесия (2.18) (т.е. наличия замедленной химической реакции) можно считать установленным.

Во временном интервале, когда $\eta > \eta^*$ (см. рисунок 2.27), составляющие анодного перенапряжения, связанные с установлением адсорбционного состояния на анодной поверхности (адсорбционное перенапряжение – $\eta_{\text{адс}}$) и изменением концентраций X, Y, Z в расплаве (концентрационное перенапряжение – $\eta_{\text{конц}}$), суммируются. На модельных (см. рисунок 2.27) и экспериментальных (см. рисунок 2.12) хронопотенциограммах наблюдается обусловленный этим восходящий участок. Для разделения этих составляющих поляризации в модельном эксперименте можно рекомендовать оценки по следующим выражениям:

$$\eta_{\text{конц}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{YZ^{1/2}}{X} \right) \quad (2.33)$$

$$\eta_{\text{адс}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\Theta(1 - \Theta_0)}{\Theta_0(1 - \Theta)} \right) \quad (2.34)$$

Оставшаяся часть общего перенапряжения будет соответствовать перенапряжению переноса заряда – $\eta_{\text{зар}}$. Пример такого разделения представлен на рисунке 2.31. Согласно такой оценке, основной вклад в анодное перенапряжение вносит перенапряжение переноса заряда; подобная ситуация может быть справедливой для реальной электродной системы.

В заключении можно отметить, что отличием экспериментальной и модельной хронопотенциограмм (см. рисунки 2.12 и 2.27) является то, что в области времен $(0.5-1) \cdot 10^{-3}$ после включения тока формируется пик анодного перенапряжения. Причиной расхождения является вышеупомянутое искажение диффузионного концентрационного поля в прианодном слое в результате начинающегося процесса образования газовых пузырьков на электродной поверхности.

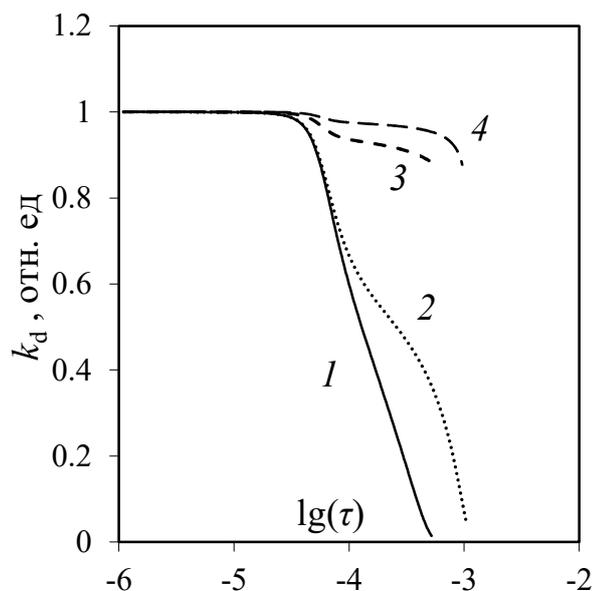


Рисунок 2.30 – Модельные временные зависимости эффективной константы (k_d) равновесия (2.18) при значениях констант k_2 , k_4 равных 1 (1), 10^3 (2), 10^6 (3), 10^8 (4). Остальные расчетные параметры – (2.30)

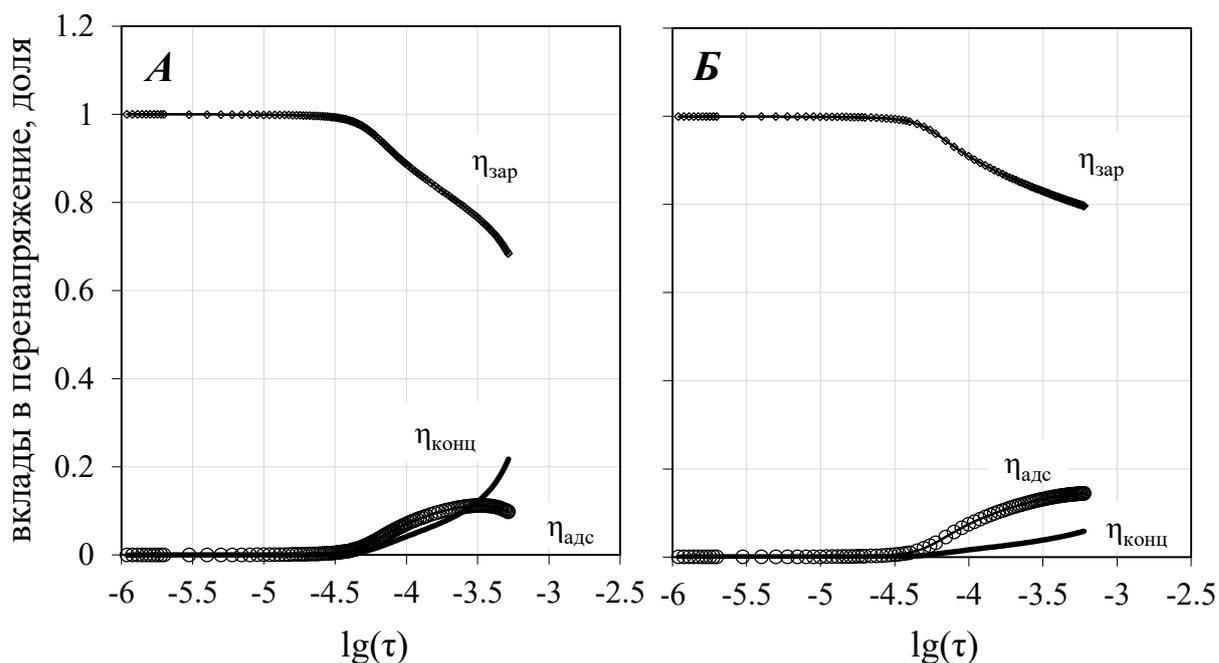


Рисунок 2.31 – Модельные временные зависимости распределения суммарной электродной поляризации на относительные вклады. Значения констант k_2 и k_4 равных 1 (А) и 10^6 (Б). Остальные расчетные параметры – (2.30)

Отметим некоторые моменты участков расчетных хронопотенциограмм при отключении тока. Процесс релаксации укладывается обычно во временной интервал до 10^{-2} - 10^{-1} с. Наиболее интенсивно на коротких отрезках времени спадает перенапряжение переноса

заряда. При изменении во времени адсорбционного и концентрационного вкладов в перенапряжение, наиболее замедленным, по нашим наблюдениям, является первый. Хотя основная часть электрического тока, обусловленная разрядом двойного электрического слоя, спадает очень быстро (до $3 \cdot 10^{-4}$ с), остаточная его часть на уровне нескольких мА/см^2 отмечается и при 10^{-2} с, при этом ток i_l меняет знак на отрицательный. Последние два фактора - медленный спад $\eta_{\text{адс}}$ (длительное сохранение на анодной поверхности адсорбированного $\text{CO}_{\text{адс}}$) и наличие остаточных разрядных токов (включая отрицательное значение i_l) указывают на наличие электрохимической десорбции адсорбированных частиц с поверхности анода, принятой во внимание в теоретической модели анодного процесса.

2.7 Анодные процессы на кислородвыделяющих анодах

2.7.1 Стационарная поляризация платины

Анодная поляризация платины в графитовой ячейке на воздухе

Как было отмечено выше, несколько серий экспериментов по исследованию влияния параметров на анодную поляризацию платины провели на воздухе в ячейке, представленной на рисунке 2.2. В ходе измерений потенциал платинового анода (полупогруженная проволока диаметром 1 мм и глубиной погружения 10 мм) фиксировали относительно потенциала капсулированного газового CO/CO_2 электрода сравнения. Типичные поляризационные зависимости, полученные в такой ячейке, приведены на рисунках 2.32 и 2.33.

Значения стационарного (не равновесного) потенциала платинового электрода в условиях измерений в ячейке из графита без наложения анодного тока составили 0.19-0.25 В в зависимости от состава расплава и концентрации в расплаве Al_2O_3 . Напомним, что разность потенциалов между газовыми кислородным и CO/CO_2 электродом при температуре 780°C в зависимости от концентрации Al_2O_3 в расплаве находится в диапазоне 0.75-0.78 В (см. главу 1). Это указывает на то, что платина в данном случае выступает подложкой газового электрода, омываемого смесью газов $\text{O}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ произвольного состава. Не смотря на неопределенность исходного состояния поверхности платины, уже при незначительной (плотность тока от 0.02 А/см^2) анодной поляризации ее потенциал резко смещается в область положительных значений (0.68-0.78 В) за счет повышения парциального давления кислорода.

Как и в случае со стеклоуглеродным анодом стационарные поляризационные зависимости на платине в расплавах KF-AlF_3 низкой (до 1 мас.%) концентрацией Al_2O_3 имеют тенденцию выхода на предельный ток. В расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.4$) с 0.1 и 1 мас.% Al_2O_3 его значение составляет около 0.26 и 1.54 А/см^2 , соответственно.

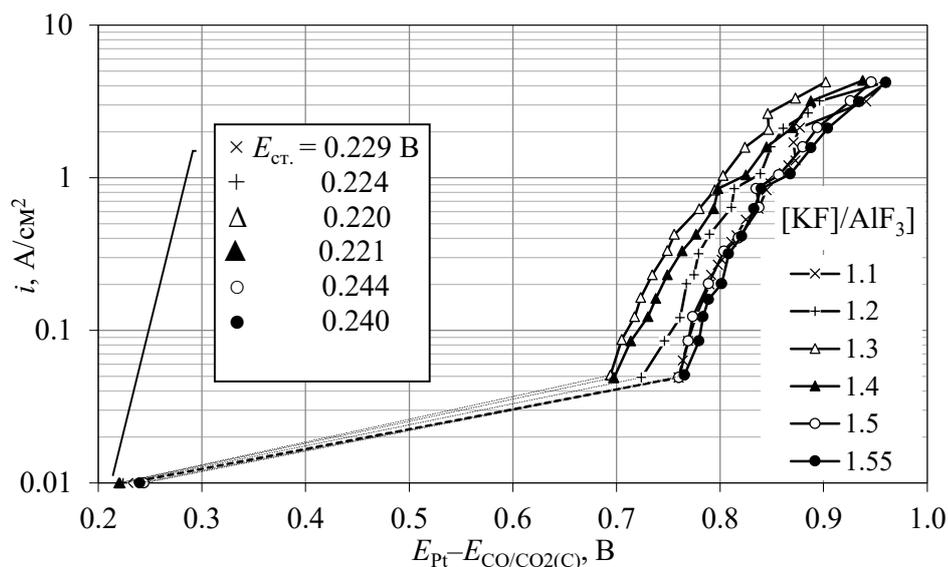


Рисунок 2.32 – Стационарные поляризационные зависимости на платине в расплаве KF-AlF₃ с добавкой 2.4 мас. Al₂O₃ при 750°C и разным мольном отношении [KF]/[AlF₃]

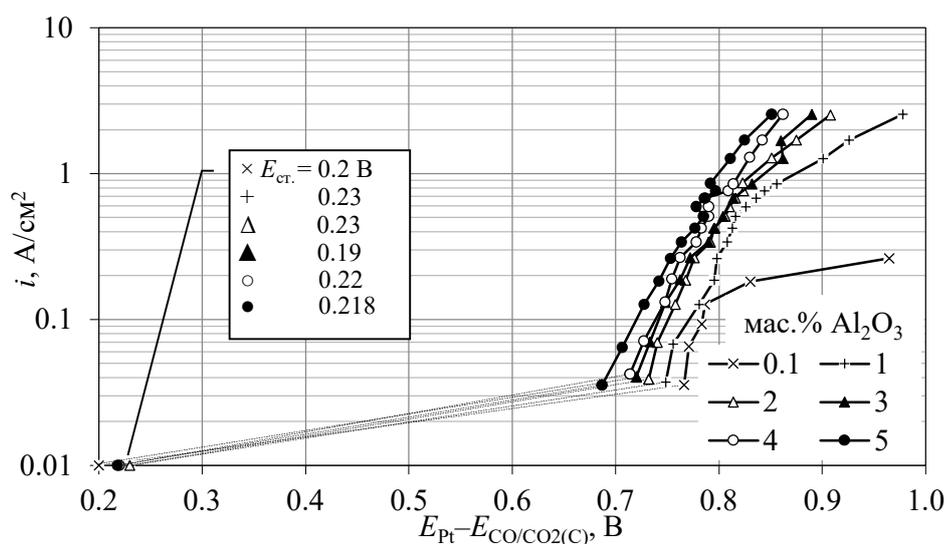


Рисунок 2.33 – Стационарные поляризационные зависимости на платине в расплаве KF-AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.4 мол/мол) с разной концентрацией Al₂O₃ при 750°C

Для более детального анализа построены эпюры потенциала платинового анода при одинаковых анодных плотностях тока в зависимости от концентрации Al₂O₃ в расплаве (см. рисунок 2.35) и мольного отношения [KF]/[AlF₃] (см. рисунок 2.35) при прочих равных условиях. Приведенные зависимости идентичны тем, что были получены для углеродных анодов: при повышении концентрации Al₂O₃ в расплаве потенциал платины при всех анодных плотностях тока снижается, а при изменении мольного отношения [KF]/[AlF₃] расплава – имеет минимум при значении [KF]/[AlF₃] = 1.3-1.35.

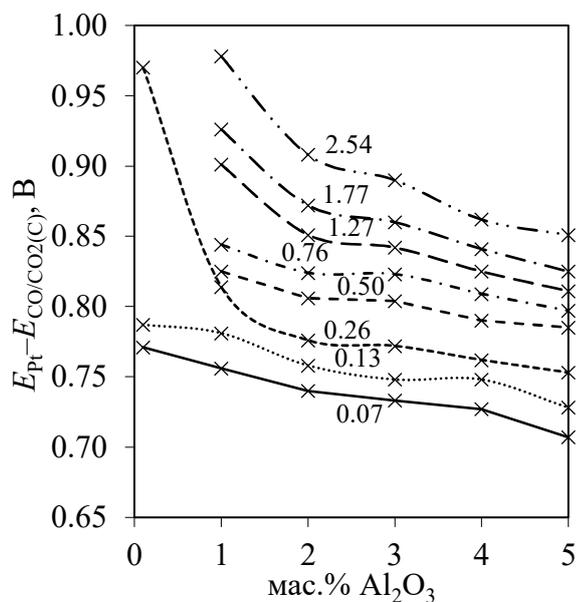


Рисунок 2.34 – Потенциал платинового анода под током в расплаве KF-AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.4) при 750°C с разной концентрацией Al₂O₃ и плотностях тока от 0.07 до 2.54 А/см²

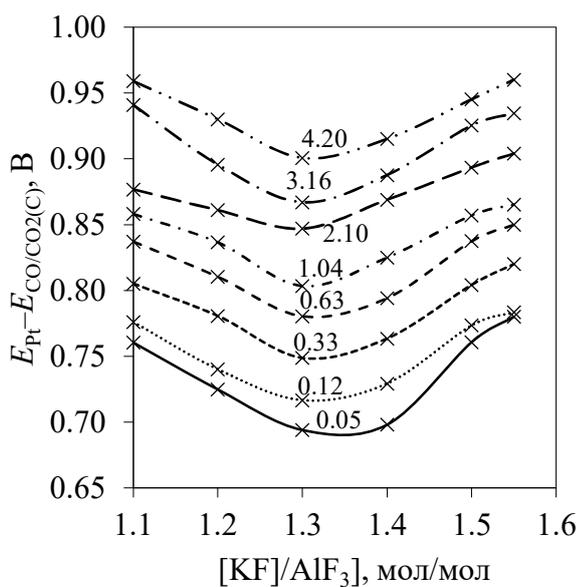


Рисунок 2.35 – Потенциал платинового анода под током в расплаве KF-AlF₃ с добавкой 2.4 мас.% Al₂O₃ при 750°C в зависимости от мольного отношения [KF]/[AlF₃] (1.1-1.55) и плотностях тока от 0.05 до 4.2 А/см²

Анодная поляризация платины в ячейке из алунда

Полагая, что влияние состава расплава (мольного отношения [KF]/[AlF₃], концентрации Al₂O₃, добавок NaF и LiF) и температуры на анодное перенапряжение на углеродных и кислородвыделяющих анодах в целом должно быть идентичным, а схема

исследуемого процесса сохраняется, измерения проводили в двух насыщенных по Al_2O_3 расплавах (мас.%) с разными температурами ликвидуса ($t_{\text{ликв}}$):

45.0KF-50.0AlF₃-5.0Al₂O₃ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$, $t_{\text{ликв}} \approx 600^\circ\text{C}$ [133]);

39.6KF-7.1NaF-47.3AlF₃-6.0Al₂O₃ ($([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.3$, $t_{\text{ликв}} \approx 725^\circ\text{C}$ [131]).

Стационарные поляризационные зависимости, полученные на спиральном Pt-аноде в зависимости от температуры в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃ (725 и 750°C) и KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ (750 и 800 °C) представлены на рисунках 2.36 и 2.37 [205]. Полученные зависимости имеют тенденцию выхода на предельную плотность тока в диапазоне значений от 0.7 до 2.1 А/см² при анодном перенапряжении 0.3-0.4 В. Из рисунка 2.37 можно сделать заключение, что форма анода не сказывается на кинетике исследуемого процесса, протекающего на платиновом аноде в стационарных условиях.

Анодное перенапряжение при повышении температуры с 725 до 800°C уменьшается с 0.26 до 0.18 В при 0.2 А/см² и с 0.42 до 0.27 В при 0.6 А/см² (см. рисунок 2.36). Снижение анодного перенапряжения и повышение величины предельной плотности тока с ростом температуры представляется закономерным, и его можно объяснить ускорением всех активационных и диффузионных процессов на межфазной границе электрод–электролит, снижением вязкости расплава (уменьшение толщины диффузионного слоя) и увеличением концентрации электроактивных ионов в расплаве.

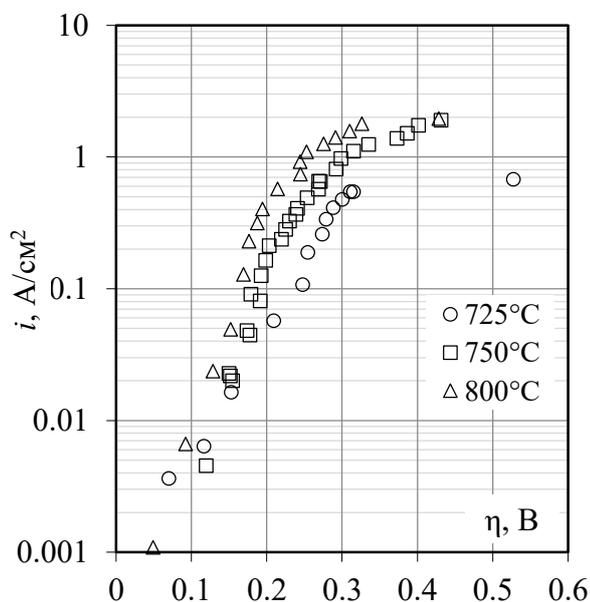


Рисунок 2.36 – Стационарные поляризационные зависимости на спиральном платиновом аноде в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ (725, 750°C) и KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ (800°C) [205]

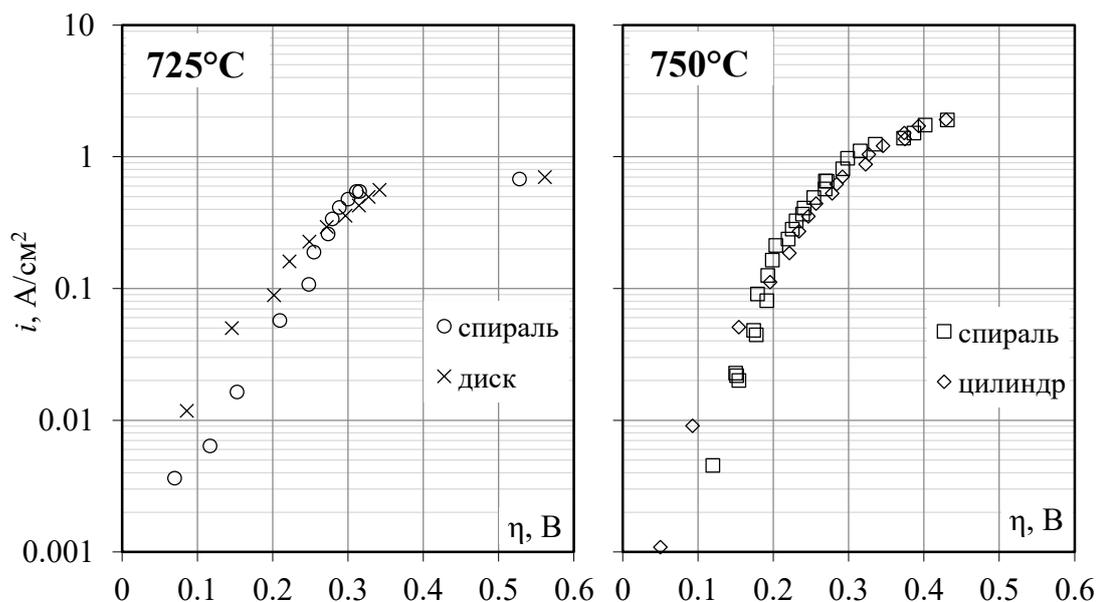


Рисунок 2.37 – Стационарные поляризационные зависимости на платиновых анодах разной формы в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 725 и 750°C [205]

2.7.2 Хроновольтамперометрия на платине

Вольтамперограммы, полученные на платине в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в атмосфере аргона при 750°C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с, представлены на рисунке 2.38 [206, 207]. На них есть четко выраженный пик Pt_xO при потенциале около 1.0 В, который может быть связан с электрохимическим окислением платины до оксида Pt_xO . При дальнейшем смещении потенциала платины появляется волна выделения газообразного кислорода, сопровождающаяся типичными колебаниями тока. Отсутствие пиков O' и $\text{Pt}_x\text{O}'$ на обратном ходе вольтамперограмм указывает на необратимость исследуемого процесса. Полагая, что анодный процесс сопровождается образованием промежуточного поверхностного оксида Pt_xO и конечного продукта – газообразного кислорода, можно сделать вывод, что необратимость вызвана:

- низкой растворимостью газообразного кислорода в расплаве [208], который покидает зону реакции в виде пузырьков;
- нестабильностью Pt_xO при температуре измерений. Наиболее стабильный диоксид платины (PtO_2) разлагается при $t > 560^\circ\text{C}$ [209].

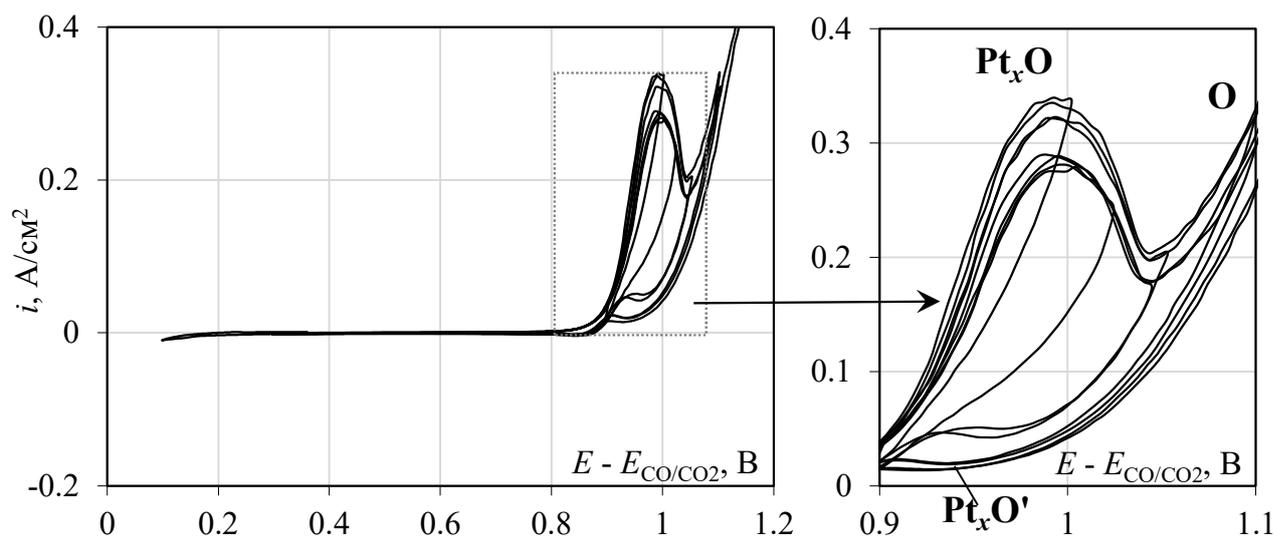


Рисунок 2.38 – Вольтамперограммы на платине в расплаве $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$ в атмосфере аргона при $750^\circ C$ и скорости развертки потенциала 0.1 В/с. Электрод сравнения – CO/CO_2

При повышении скорости развертки потенциала до $1-10$ В/с (см рисунок 2.39) плотность тока пика Pt_xO растет, при этом на обратном ходе вольтамперограмм появляется четкий катодный пик, связанный с восстановлением газообразного кислорода или промежуточного оксида Pt_xO . Это дополнительно указывает на наличие стадий химического разложения и электрохимической десорбции промежуточного Pt_xO в суммарном анодном процессе. Аналогичные зависимости были получены на платине в атмосфере кислорода при температуре $750^\circ C$ (см. рисунок 2.39).

На рисунке 2.40 представлены вольтамперограммы, полученные на платине в расплаве $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$ в атмосфере аргона и кислорода при $780^\circ C$ и скоростях развертки потенциала $0.1-10$ В/с. Как видно, повышение температуры приводит к исчезновению пика Pt_xO . Фактически это означает, что скорости реакций электрохимической десорбции и химического разложения промежуточного оксида Pt_xO при повышении температуры становятся существенно выше скорости первой стадии окисления кислородсодержащих ионов с образованием Pt_xO .

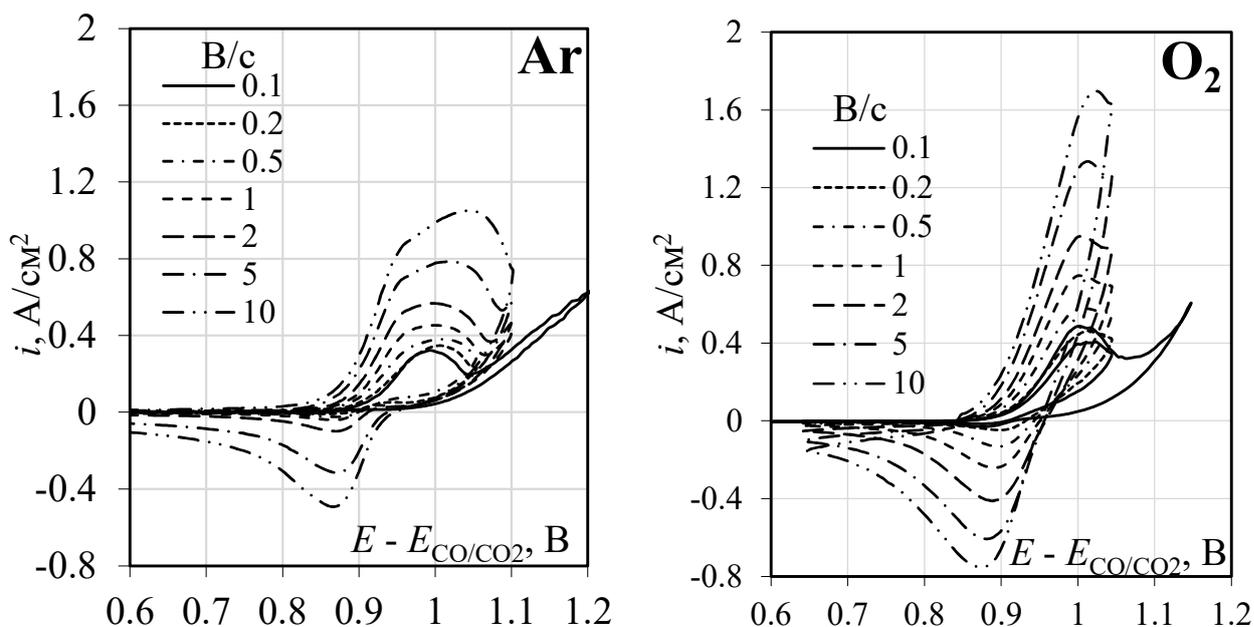


Рисунок 2.39 – Вольтамперограммы на платине в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 750°C в атмосфере аргона и кислорода при скоростях развертки потенциала 0.1-10 В/с. Электрод сравнения – CO/CO_2

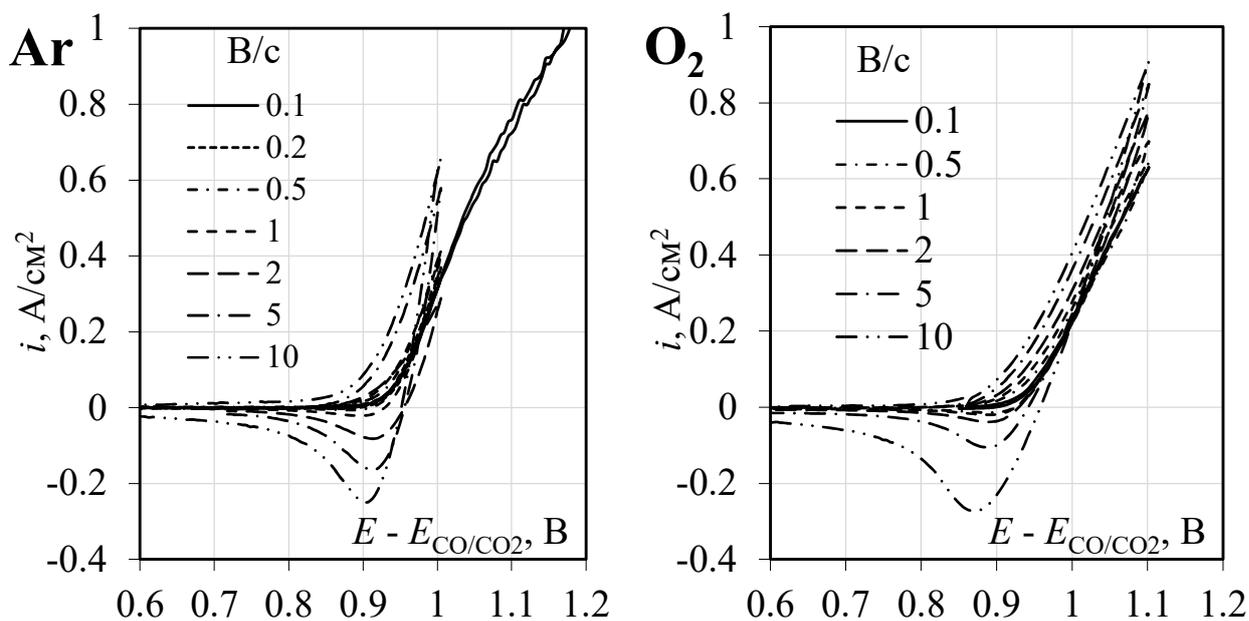


Рисунок 2.40 – Вольтамперограммы на платине в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 780°C в атмосфере аргона и кислорода при скоростях развертки потенциала 0.1-10 В/с. Электрод сравнения – CO/CO_2

2.7.3 Хронопотенциометрия на платине

Типичные хронопотенциограммы, полученные на платине в расплавах $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлены на рисунке 2.41 [210]. При малых плотностях тока (до $\approx 0.03 \text{ mA/cm}^2$) наблюдается перегиб на зависимостях при включении импульса анодного тока. При этом увеличение анодной плотности тока с 0.0005 до 0.03 A/cm^2 приводит к резкому смещению потенциала перегиба с ≈ 0.44 до 0.58 В относительно CO/CO_2 электрода и снижению величины переходного времени (время перегиба) с 1.1 до 0.005 с .

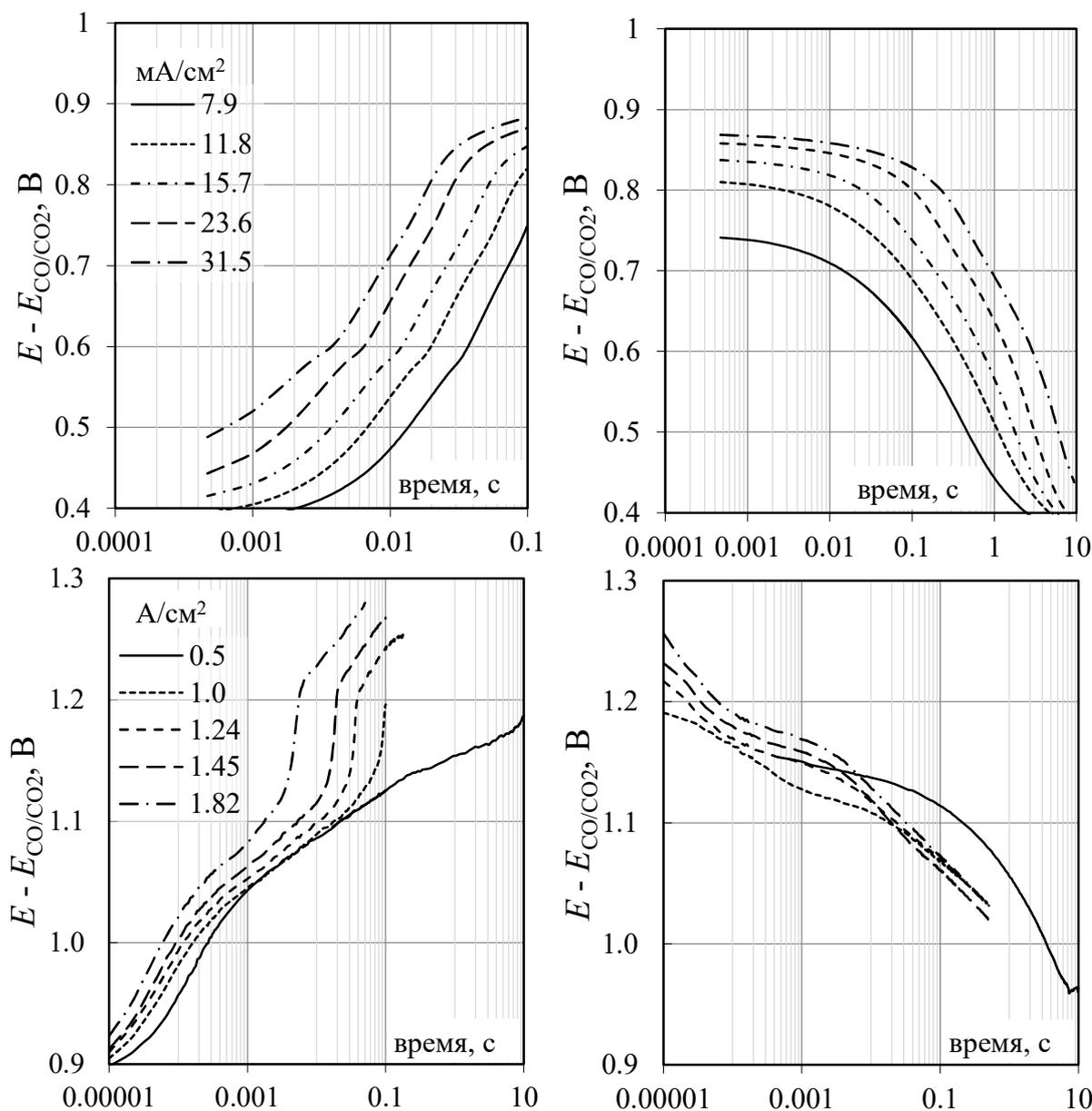


Рисунок 2.41 – Хронопотенциограммы на платине в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $780 \text{ }^\circ\text{C}$

и плотностях тока от 0.0079 до 1.82 A/cm^2 .

Атмосфера – аргон. Электрод сравнения – CO/CO_2

Увеличение длительности анодного импульса тока величиной до ≈ 30 mA/cm^2 не приводит к появлению на кривой включения второго перегиба, связанного с диффузионными затруднениями по доставке электроактивных кислородсодержащих ионов из расплава в прианодный слой. Перегиб появляется при повышении анодной плотности тока до 0.5-1.8 A/cm^2 (см. рисунок 2.41).

После отключения тока наблюдается длительная релаксация потенциала платины как после импульса анодной плотности тока величиной до 0.03 A/cm^2 (до 30-35 сек), так и после импульсов величиной 0.5-1.8 A/cm^2 (до 10-15 сек). По-видимому, во втором случае промежуточный продукт частично расходуется на образование молекулярного кислорода, и релаксация потенциала платины, на которой выделялся кислород, происходит быстрее.

Данные из хронопотенциограмм для малых и высоких плотностей тока в координатах $i\tau^{1/2}$ от i приведены на рисунке 2.42. Увеличение $i\tau^{1/2}$ (**1**) при повышении i для малых значений анодных плотностей тока указывает на электродный процесс (окисление платины), сопровождаемый замедленной десорбцией продуктов [171, 210], в то время как при высоких анодных плотностях наблюдается постоянство величины $i\tau^{1/2}$ (**3**), которое указывает на замедленную диффузию электроактивных ионов к поверхности электрода. Оцененное из уравнения Санда ($i\tau^{1/2} = 0.5zFC(\pi D)^{1/2}$) [44] значение коэффициента диффузии электроактивных ионов для высоких анодных плотностей тока при 780°C составило $0.7\text{-}1.5 \times 10^{-5}$ $\text{cm}^2/\text{с}$, что в 2-3 раза ниже значений, полученным при изучении анодного процесса на платине и золоте в криолит-глиноземном расплаве при 1020°C [171].

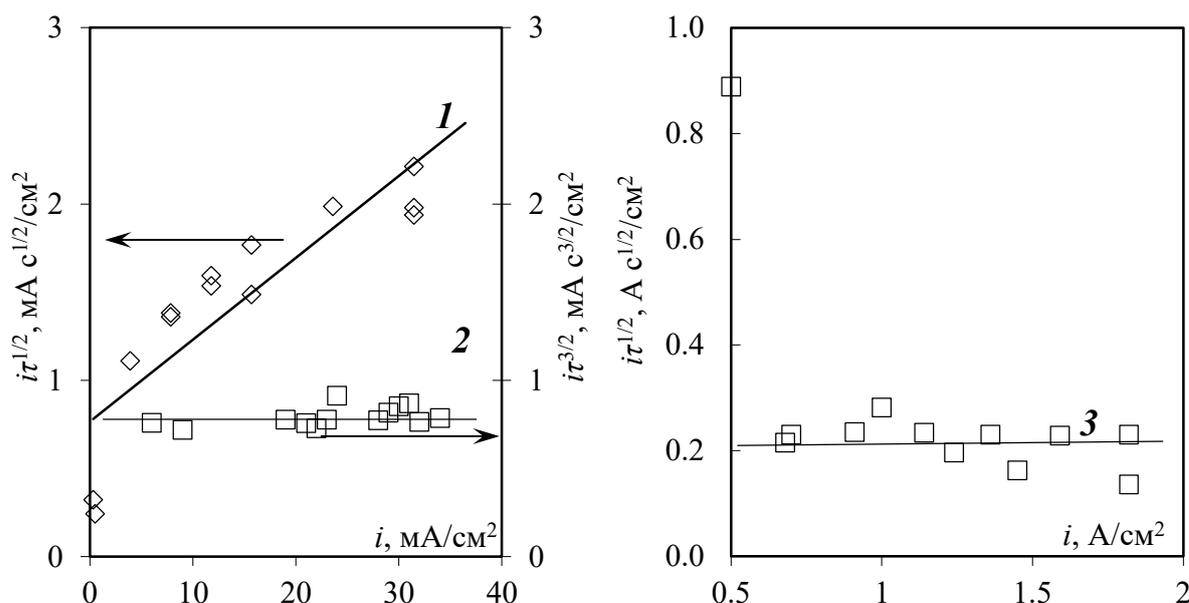


Рисунок 2.42 – Зависимости $i\tau^{1/2}$ от i , построенные из хронопотенциограмм на платине для малых (**1**, **2**) и высоких (**3**) значений анодной плотности тока

Наличие стадии электрохимического окисления платины подтверждается следующим:

- оцененное по выражению (2.13) значение емкости двойного электрического слоя (C_d) на начальном участке кривых изменения потенциала платины (времена до $\approx 5 \times 10^{-4}$ с) при включении тока составило 400-560 мкФ/см², что характерно для образования нескольких слоев оксидного соединения [171];
- постоянство величины $it^{3/2}$ (2) при малых плотностях тока указывает на то, что скорость электрохимического окисления определяется максимальной скоростью роста оксидной пленки, которая на начальных стадиях роста, как правило, описывается уравнением $kt = x^3$, где x – толщина пленки, t – время, k – константа [171].

2.7.4 Электролиз расплава с использованием платинового анода

Дополнительно для получения и идентификации предполагаемого оксидного соединения на платине был проведен длительный электролиз расплава KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ при 780 °С при малой плотности тока (15 мА/см²) с использованием платинового анода на воздухе. По окончании электролиза платиновый рабочий электрод был резко охлажден.

На рисунке 2.43 приведена зависимость изменения потенциала платинового анода от времени, значение которого установилось за ≈ 8 часов и составило 0.945 ± 0.002 В относительно потенциала CO/CO₂ электрода [86]. Согласно вольтамперным исследованиям, в этой области потенциалов протекает процесс, предшествующий выделению газообразного кислорода. Тем не менее, в ходе электролиза на поверхности анода наблюдалось газовыделение, а по окончании убыль его массы (после удаления пленки солевого налета на непогруженной части анода) составила 5.2 мг. Эта величина на порядки меньше теоретической убыли массы платины в случае ее электрохимического окисления до оксидов PtO₂ и PtO (485.3 и 970.6 мг, соответственно) при пропущенном количестве электричества (960 Кл, 0.267 А·ч). Вероятнее всего отсутствие расхода платины связано с появлением на платине оксидных соединений и наличием следов расплава.

Более точный вывод о присутствии реакции окисления платины можно сделать из результатов рентгенофазового и спектрального анализов (см. рисунок 2.44), которые указывают на наличие оксидных соединений на платине и в ее поверхностном слое [98-100] после электролиза.

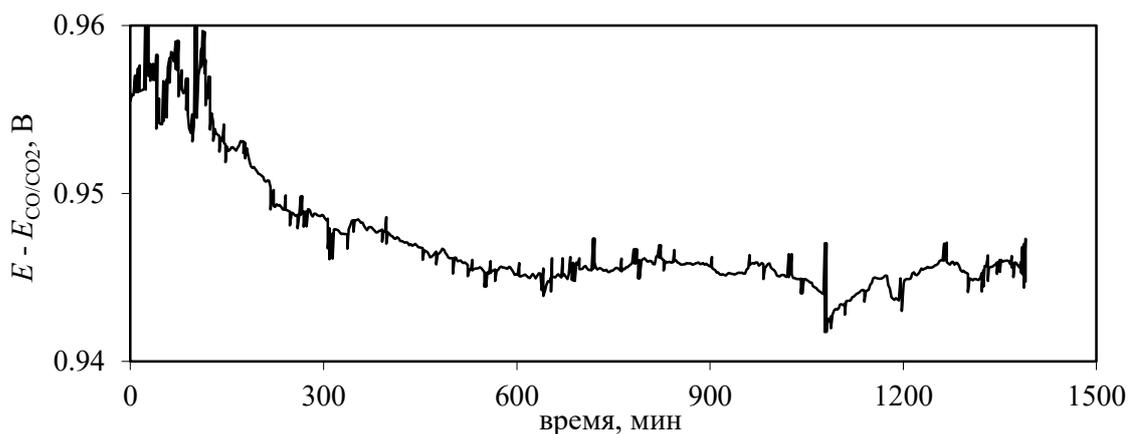


Рисунок 2.43 – Изменение потенциала платины в ходе гальваностатического электролиза расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 780°C . Электрод сравнения – газовый CO/CO_2

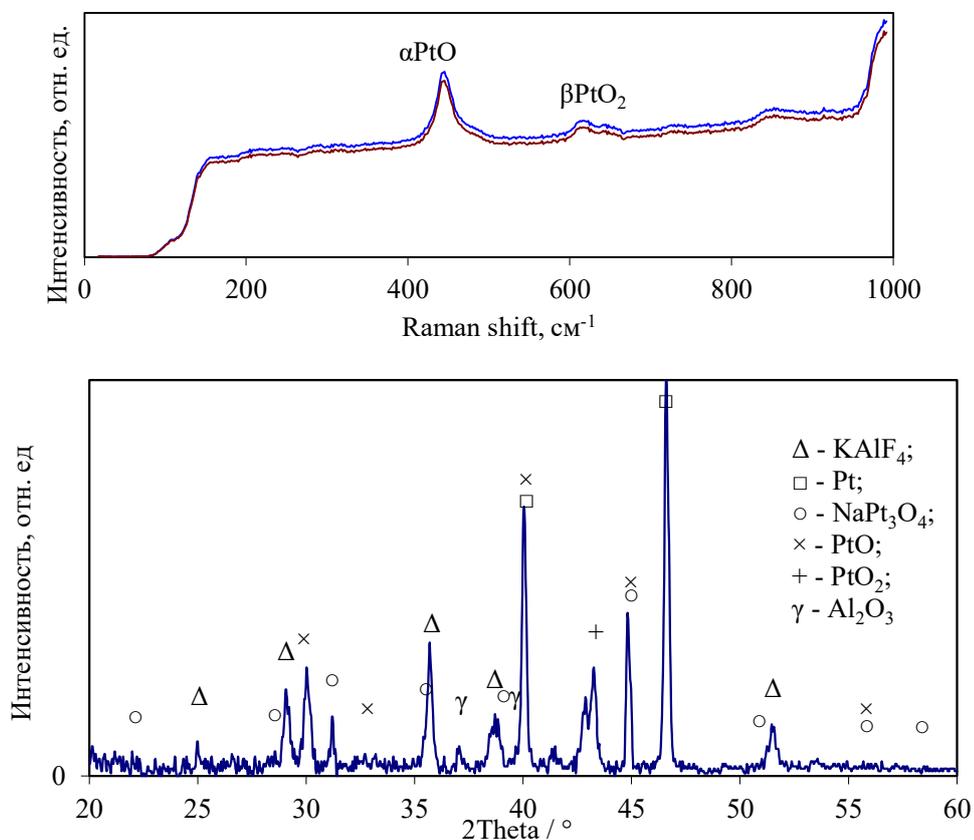


Рисунок 2.44 – РАМАН спектр и рентгенограмма поверхности платины после гальваностатического электролиза расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 780°C

2.7.5 Хроновольтамперометрия на золоте

Поскольку достоверно отмеченное образование промежуточного оксида Pt_xO при анодной поляризации платины в расплавах на основе систем $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ может ускорять отвод кислорода, интерес представляет также изучение анодного

процесса на кислородвыделяющем аноде из материала, химически менее активного по отношению к кислороду. Такими материалами могут являться золото и иридий, оксиды которых неустойчивы выше 300°C [209]. Так, в работе [171] методом хронопотенциометрии было показано различие механизмов окисления кислородсодержащих ионов на платине и золоте в криолит-глиноземном расплаве. Согласно полученным результатам, на платине имеют место образование промежуточных оксидных соединений и многослойное окисление подложки, в то время как на золоте реализуется выделение кислорода с промежуточной адсорбцией атомов кислорода на поверхности. На это же указывают многочисленные работы [98-100], согласно которым в зависимости от характеристик подложки оксиды платины могут быть стабильными как на поверхности, так и в приповерхностных слоях платины вплоть до температуры $800-900^{\circ}\text{C}$.

В данном пункте методом хроновольтамперометрии изучена кинетика анодного процесса на золоте в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$, $t_{\text{ликв}} \approx 770^{\circ}\text{C}$ [131]). Измерения проводили с использованием графитовой ячейки (см. рисунок 2.12) при температуре 775°C на воздухе. Рабочим электродом и потенциалосъемником воздушно-кислородного электрода сравнения являлась проволока из золота (99.99 %). Противозлектродом служил графитовый стакан ячейки. В отличие от платиновых электродов, разность потенциалов между двумя золотыми электродами в данной ячейке в течение длительного времени составляла 0 В.

Вольтамперограммы, полученные на золоте в расплавах KF-AlF_3 с разным содержанием Al_2O_3 при температуре 775°C и скоростях развертки потенциала от 0.05 до 1.0 В/с, приведены на рисунках 2.45 и 2.46. Анодный процесс на золоте протекает при потенциалах положительнее 0 В относительно потенциала квазиэлектрода сравнения, при этом на вольтамперных зависимостях видны два электрохимических процесса:

- электроокисление кислородсодержащих ионов с образованием адсорбированного кислорода на поверхности золота (волна O_{ads});

- электровыделение газообразного кислорода (волна O_2).

Нарастание доли второго процесса проявляется в виде перегиба и характерных колебаний токового сигнала на вольтамперных зависимостях, обусловленных активным газовыделением и динамическим повышением омического сопротивления газонасыщенного расплава в прианодном слое. При этом из рисунка 2.47 видно, что ток этого перегиба зависит от скорости развертки потенциала и не зависит от содержания Al_2O_3 в расплаве.

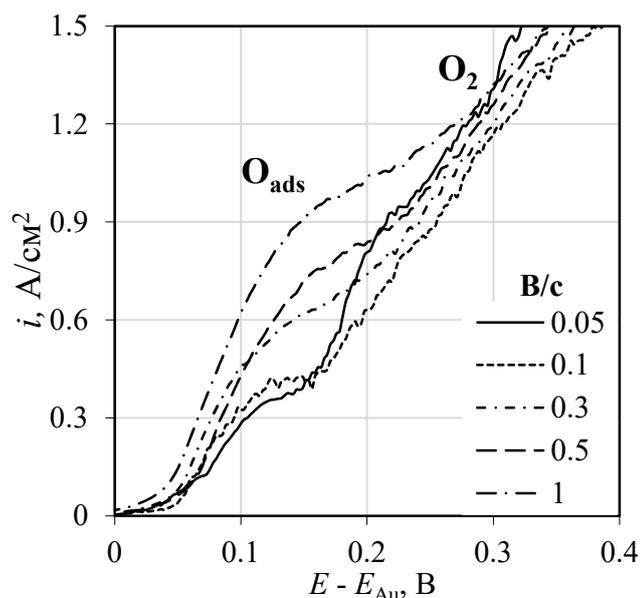


Рисунок 2.45 – Вольтамперограммы на золоте в расплаве KF-AlF_3 с 0.1 мас.% Al_2O_3 при 775°C и разных скоростях развертки потенциала

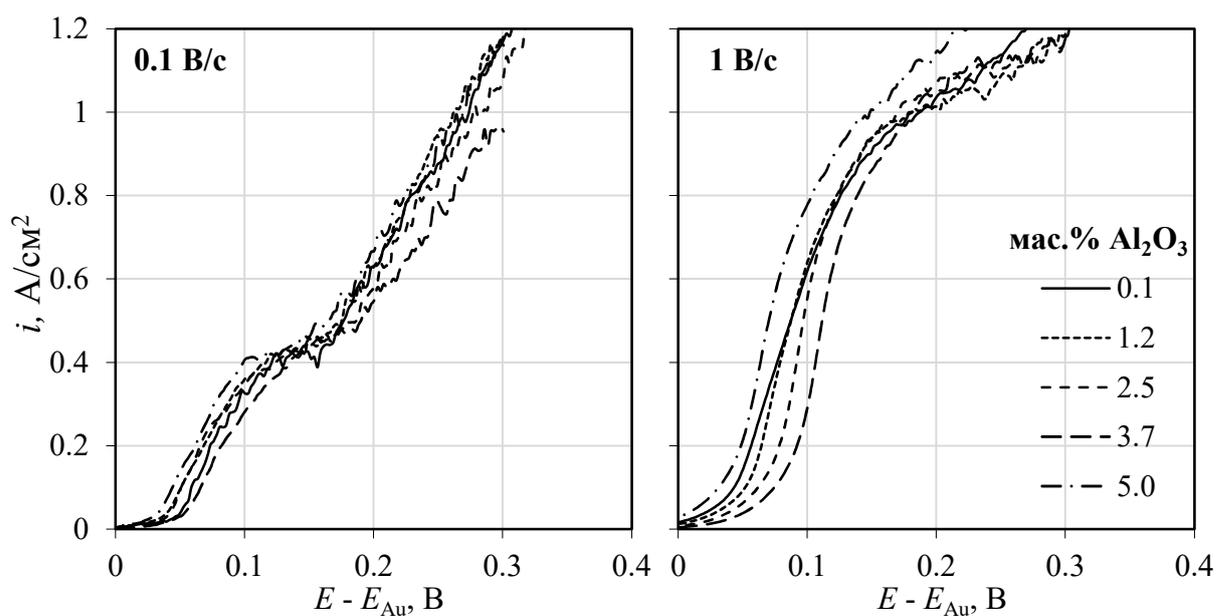


Рисунок 2.46 – Вольтамперограммы на золоте в расплавах KF-AlF_3 с разным содержанием Al_2O_3 при 775°C и скоростях развертки потенциала 0.1 и 1.0 В/с

Из рисунка 2.47 можно также отметить то, что при повышении скорости развертки потенциала с 0.1 до 1.0 В/с меняется характер обратного хода вольтамперной зависимости. При низкой скорости развертки потенциала ток обратного хода зависимости выше, а при высокой - ниже тока прямого хода зависимости. Это может быть обусловлено замедленностью электрохимической десорбции кислорода, которая, в свою очередь может лимитироваться

стадиями рекомбинации и отвода кислорода с поверхности золота в объем расплава [197, 163-165].

Как было предположено выше, отсутствие на представленных вольтамперных зависимостях пика окисления золота при всех скоростях развертки потенциала, наблюдаемого в случае использования платины, связано с тем, что оксиды золота неустойчивы при температуре выше 300°C [209].

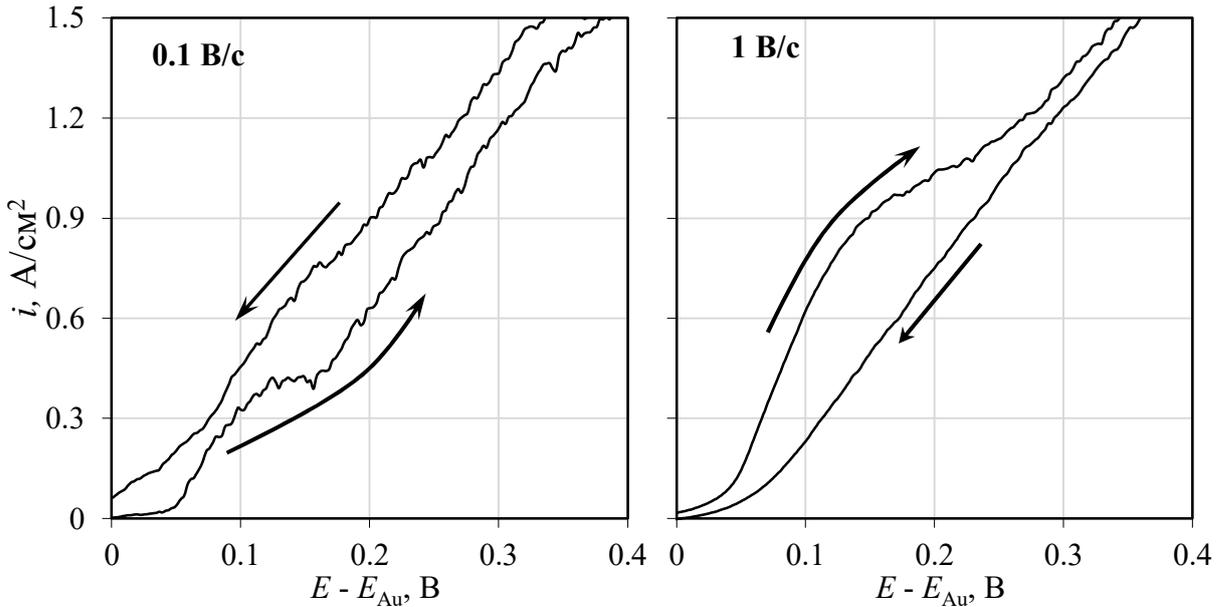


Рисунок 2.47 – Вольтамперограммы на золоте в расплаве KF-AlF₃ с 0.1 мас.% Al₂O₃ при 775 °С и скоростях развертки потенциала 0.1 и 1.0 В/с

В целом из представленных данных можно сделать предположение, что золотой анод наиболее идеально подходит для получения экспериментальных и построения модельных поляризационных зависимостей, характеризующих кинетику выделения кислорода на инертном аноде из оксидно-галогенидных расплавов, которое сопровождается рядом последовательно-параллельных стадий (2.7)-(2.11) [162-165].

2.8 Разработка модельного описания анодного процесса на платине

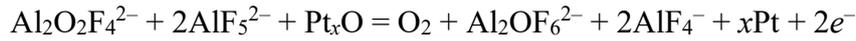
Схема анодного процесса на платине в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ аналогична процессу на углеродных электродах. Она включает:

Электрохимическое окисление платины с образованием промежуточного оксида:

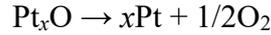


Электрохимическая десорбция оксидного соединения платины:

(IV)



Химическое разложение оксидного соединения платины:



(V)

Парциальные плотности токов электрохимических стадий III и IV определяются следующими выражениями:

$$i_{\text{III}} = i_{03} \cdot \left\{ \frac{X}{X_0} \cdot \frac{1 - \Theta}{1 - \Theta_0} \cdot e^{\frac{2\alpha\eta F}{RT}} - \frac{Y}{Y_0} \cdot \frac{\Theta}{\Theta_0} \cdot e^{\frac{-2(1-\alpha)\eta F}{RT}} \right\} \quad (2.35)$$

$$i_{\text{IV}} = i_{04} \cdot \left\{ \frac{X}{X_0} \cdot \frac{\Theta}{\Theta_0} \cdot e^{\frac{2\alpha\eta F}{RT}} - \frac{Y}{Y_0} \cdot \frac{1 - \Theta}{1 - \Theta_0} \cdot \frac{Z}{Z_0} \cdot e^{\frac{-2(1-\alpha)\eta F}{RT}} \right\} \quad (2.36)$$

где η – анодное перенапряжение (В); i – плотность тока суммарного анодного процесса (A/cm^2); i_{03} и i_{04} – плотности токов обмена реакций III и IV, соответственно (A/cm^2); Θ и Θ_0 – степени заполнения анодной поверхности промежуточным адсорбированным веществом (Pt_xO) при $i = 0$ и $i > 0$ соответственно; X, Y, Z (X_0, Y_0, Z_0) – концентрации электроактивных ионов (mol/cm^3) $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$, $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$, а также растворенной частицы O_2 в прианодном слое расплава при $i > 0$ и $i = 0$ соответственно; α – коэффициент переноса заряда.

Необходимым условием для модельных расчетов является сопоставление скорости (изменение количества молей компонента за единицу времени $v_V = n/\tau$) химической гетерогенной реакции V с плотностями тока реакций III и IV. Поскольку в реакции V принимает участие продукт реакции III, то в первом приближении можно принять v_V прямо пропорциональной суммарной плотности тока анодного процесса $v_V \cdot F = k_{05} \cdot i$ (где k_{05} – безразмерный коэффициент пропорциональности). Обозначив $v_V \cdot F = i_V$, запишем уравнение для скорости реакции V в единицах плотности тока (A/cm^2):

$$i_V = k_{05} \cdot \left\{ \frac{\Theta}{\Theta_0} - \left(\frac{Z}{Z_0} \right)^{1/2} \frac{1 - \Theta}{1 - \Theta_0} \right\} \quad (2.37)$$

В стационарных условиях парциальные токи связаны между собой и суммарной плотностью тока следующими выражениями:

$$\begin{aligned} i &= i_{\text{III}} + i_{\text{IV}}, \\ i_{\text{III}} &= i_{\text{IV}} + 2i_V \end{aligned} \quad (2.38)$$

Поскольку равновесная концентрация молекулярного кислорода Z_0 в расплаве очень низка [208], и уже при низких плотностях анодного тока за счет выделяющегося на аноде кислорода начинается газовыделение в прианодном слое, приводящее к выравниванию концентраций Z и Z_0 , примем $Z/Z_0 \approx 1$. Расчеты проводили для случая преобладания иона $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$, учитывая ранее проведенный сравнительный анализ модельных и экспериментальных поляризационных зависимостей на углеродном аноде.

При расчете стационарных зависимостей $i = f(\eta)$ учитывался либо физический, либо электрохимический механизм десорбции Pt_xO по реакции IV или V, соответственно. В обоих случаях алгоритм расчета состоял из трех этапов. На первом этапе оценивали соответствующую плотность тока обмена. На втором рассчитывали теоретическое значение степени заполнения поверхности электрода адсорбированными частицами при экспериментальных значениях плотности тока. На третьем этапе оценивали плотность тока обмена реакции (III) и на основе полного выражения для ее парциального тока (2.35) рассчитывали теоретическое значение плотности тока при экспериментальных значениях перенапряжения. Разница в расчетах заключалась в соответствующих изменениях в системе уравнений (2.38). Для случая лимитирования десорбции по реакции (V) система уравнений (2.38) принимает вид:

$$\begin{aligned} i &= i_{III}, \\ i_{III} &= 2i_V \end{aligned} \quad (2.39)$$

Для случая электрохимической десорбции по реакции (IV) получаем:

$$\begin{aligned} i &= i_{III} + i_{IV}, \\ i_{III} &= i_{IV} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Рассмотрим расчет по механизму физической десорбции. На первом этапе оценивали значение k_{05} исходя из предположения, что при достижении предельной плотности тока степень покрытия поверхности электрода близка к 1, а предельная плотность тока равна $2i_{III}$. Тогда выражение для предельной плотности тока примет вид $i_d \approx 2k_{05}/\Theta_0^2$. Далее исходя из экспериментальных значений предельной плотности тока и принятого начального значения Θ_0 рассчитывали значение коэффициента k_{05} . Далее по уравнению (2.37), с учетом (2.39) находили теоретические значения Θ при экспериментальных значениях плотности тока.

В случае лимитирования электрохимической десорбции на первом этапе плотность тока обмена i_{04} оценивали из выражения $\ln[0.5i/(1-i/i_d)^2] = \ln(i_{04}/\Theta_0) + 2\alpha\eta F/RT$. Для этого строили зависимость $\ln[0.5i/(1-i/i_d)^2]$ от η , из которой получали значения i_{04} и α . На втором этапе из уравнений (2.36) и (2.40) находили значения Θ при экспериментальных значениях плотности тока.

Заключительный этап при обоих видах расчета был одинаковый. Плотность тока обмена i_{03} оценивали по уравнению (2.35) из экспериментальной поляризационной зависимости для высоких перенапряжений. При этом обратная реакция незначительна, и в уравнении (2.35) вторым членом можно пренебречь. Тогда в стационарных условиях, когда фарадеевская плотность тока i равна i_{III} , из уравнения (2.35) получали зависимость $\ln(i/(1-i/i_d)^2((1-\Theta)/(1-\Theta_0))) = \ln i_{01} + 2\alpha\eta F/RT$. Построив график зависимости $\ln(i/(1-i/i_d)^2((1-\Theta)/(1-\Theta_0)))$ от η , определяли i_{03} .

Для расчета нестационарных вольтамперных зависимостей была использована система уравнений (2.35)-(2.37), при этом, в уравнении (2.36) был учтен сдвиг потенциала относительно начала пика Pt_xO [206, 207]. Это обеспечивает возможность рассмотрения поляризационного процесса в двух режимах. Основным режимом является режим при потенциалах более 1 В (относительно газового CO/CO_2 электрода), где протекают процессы (III)–(V). Основному режиму предшествует процесс с деполяризацией на 0.1-0.2 В, где проявляется пик Pt_xO . На этом участке задействованы только процессы (III) и (V), изменения концентраций электроактивных ионов незначительно, а парциальный ток процесса (IV) становится близким к нулю.

Расчет стационарных поляризационных зависимостей на платиновом аноде

На рисунке 2.48 приведено сравнение экспериментальной I и модельной 2 стационарных поляризационных зависимостей для температуры $800^\circ C$. Как видно, при плотностях тока выше $0.4-0.5 \text{ A/cm}^2$ она практически совпадает с экспериментальной. При средних и низких плотностях тока наблюдается существенное различие зависимостей, причиной которого может быть грубая оценка плотности тока обмена стадии III.

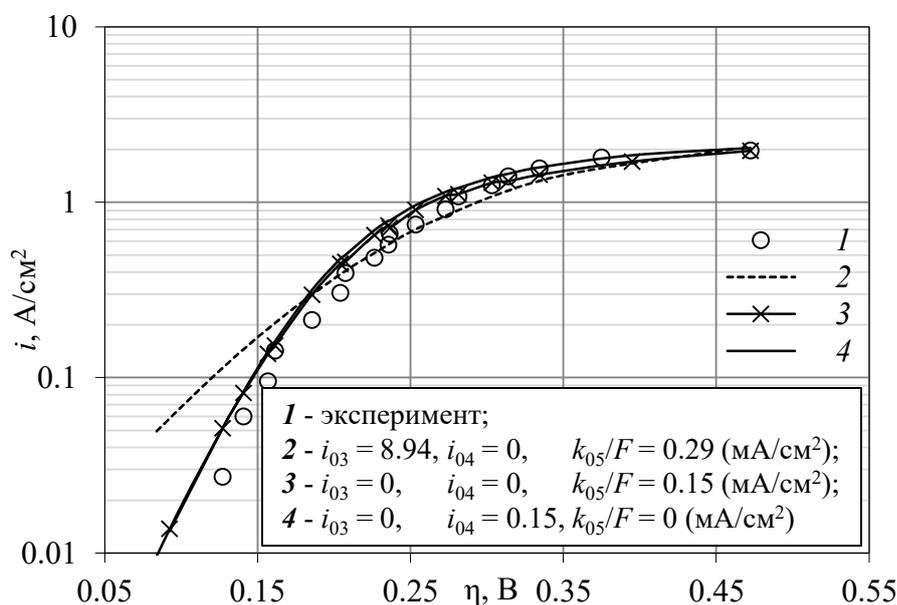


Рисунок 2.48 – Стационарные поляризационные зависимости на платиновом аноде при $800^\circ C$: 1 – эксперимент; $2-4$ – расчет ($i_d = 2.2 \text{ A/cm}^2$, $\Theta_0 = 0.12$)

Если сделать предположения, что $i_{03} \gg i_{04}$, и скорость суммарного анодного процесса лимитируется физическим разложением Pt_xO по реакции V, то удастся достичь совпадения модельной 3 и экспериментальной 1 зависимостей от плотностей тока выше 0.01 A/cm^2 .

Аналогичный расчет проведен, исходя из предположения, что скорость суммарного процесса лимитируется электрохимической десорбцией Pt_xO по реакции IV. Получена модельная зависимость 4, которая также близка к экспериментальной зависимости 1.

Таким образом, сравнительный анализ указывает на то, что лучшее совпадение экспериментальных и модельных поляризационных зависимостей для анодных плотностей от 0.01 А/см² достигается в случае лимитирования суммарного анодного процесса десорбцией частиц Pt_xO по физическому или электрохимическому механизму. Приблизительная оценка токов i_{04} дает значения (0.15-0.30 мА/см² при 725-800°С) на 1.5-2 порядка меньше, чем ток обмена i_{03} (≈ 10 мА/см²).

Расчет вольтамперных зависимостей на платиновом аноде

Ток обмена i_{03} оценивали из участка экспериментальной зависимости $i(\eta)$ на пике Pt_xO, при этом за ноль перенапряжения принимали потенциал начала пика Pt_xO. Значение k_{05} оценивали в минимуме зависимости $i(\eta)$ после пика Pt_xO. Ток обмена i_{04} оценивали из участка на волне выделения кислорода при потенциалах ≥ 1.1 В. Для расчетов принимали предельный ток реакции III (i_{d0}) равным высоте первого пика (0.32 А/см²) экспериментальной вольтамперограммы, полученной в квазистационарном режиме при скорости развертки потенциала 0.01 В/с, а предельный ток реакции (IV) равным предельному току стационарной поляризационной зависимости, полученной на платине при аналогичных условиях (2.2 А/см²). Расчетные значения тока для участка 1 получали, меняя значения Θ до достижения совпадения с экспериментальными значениями. Полученную зависимость $\Theta(\eta)$ использовали в расчете парциальных токов. Для расчета зависимости $i(\eta)$ на участке 2, где начинается процесс выделения кислорода (IV), использовали систему уравнений (2.38), где первое уравнение учитывает баланс по фарадеевскому току, а второе – материальный баланс по образуемому Pt_xO в реакции III в пересчете на токовые единицы. После подстановки полных выражений для парциальных токов и использования экспериментальных значений η , становится уравнением с одним неизвестным (током). Таким образом, расчетную зависимость $i(\eta)$ для участка 2 получали путем подбора тока обмена i_{04} .

Сравнение расчетной зависимости $i(\eta)$ с экспериментальной вольтамперограммой приведено на рисунке 2.49. Как видно, использованные пути расчетов дают результаты близкие к экспериментальным. Тем не менее, изменение Θ может быть более близким к реальному процессу. Из рисунка 2.49 также видно, что примерно половина (0.6) поверхности платины остается свободной от соединения Pt_xO, и существенное изменение общего тока обмена с поверхности электрода маловероятно, следовательно, варьировать Θ электрода в ходе расчетов кажется более целесообразным. В тоже время оценка площади под пиком Pt_xO

показала, что слой оксидного соединения значительно превышает монослой. С учетом этих фактов можно предположить, что поверхность платины покрывается островками Pt_xO , причем эти островки имеют в своей структуре более одного слоя, которые, вероятно, согласно литературным данным, могут уходить вглубь поверхности платины [98-100].

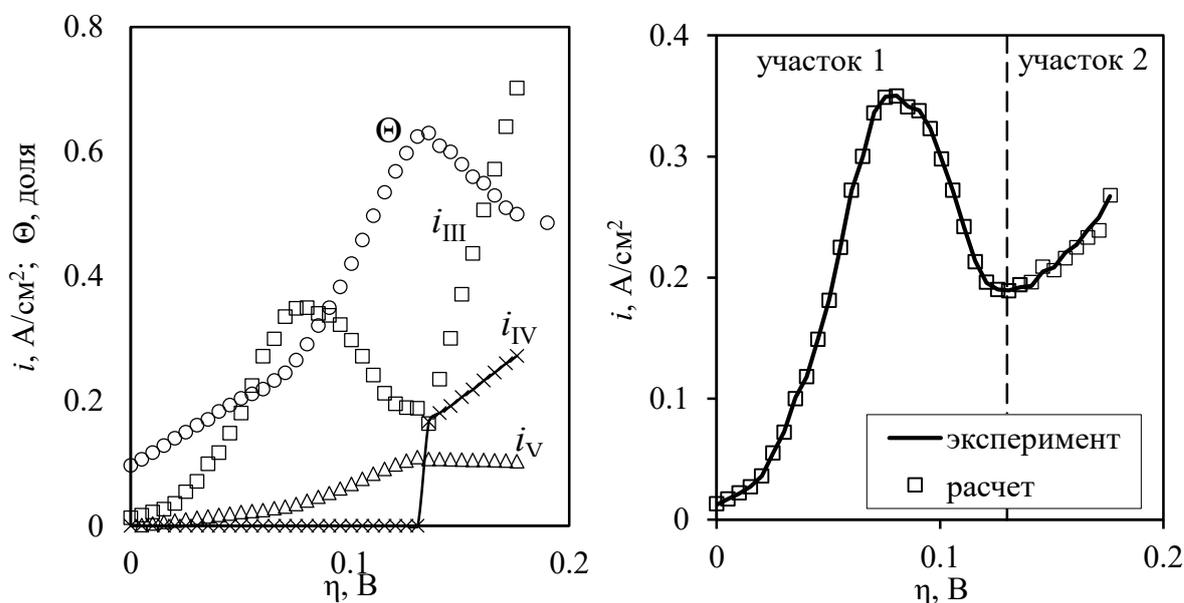


Рисунок 2.49 – Модельные зависимости $i(\eta)$. $T = 1023$ К, $\nu = 0.01$ В/с, $i_{03} = 0.44$ А/см², $i_{04} = 0.04$ А/см², $k_{05}/F = 0.02$ А/см², $\Theta_0 = 0.1$, $i_d = 2.2$ А/см², $i_{dO} = 0.09$ А/см²

2.9 Заключение к главе 2

Установлены закономерности анодных процессов на углеродных (стеклоуглерод, спектрально чистый углерод) и кислородвыделяющих (платина, золото) анодах в расплавах на основе системы $KF-AlF_3-Al_2O_3$. Определено влияние мольного отношения $[KF]/[AlF_3]$, добавок солей LiF и NaF , содержания Al_2O_3 и температуры (700-800°C) на перенапряжение анодных процессов на углеродных материалах и платине. Показано, что наиболее заметное влияние на перенапряжение анодного процесса на стеклоуглероде оказывают температура, концентрация Al_2O_3 в расплаве и мольное отношение $[KF]/[AlF_3]$. Подобные зависимости находят закономерные объяснения, поскольку повышение температуры и содержания Al_2O_3 в расплаве приводят к ускорению всех процессов. На зависимости анодного перенапряжения от мольного отношения $[KF]/[AlF_3]$ наблюдается минимум при $[KF]/[AlF_3] = 1.2-1.3$, что может быть обусловлено изменением смачивания на межфазной границе электрод/электролит. Аналогичное влияние параметров показано для платинового анода.

В общем случае показано, что анодные процессы на углеродных анодах и платине сопровождаются двумя электрохимическими стадиями:

- образование промежуточных адсорбированных соединений на поверхности анода (C_xO на углероде, Pt_xO на платине);

- электрохимическая десорбция промежуточных соединений.

При этом анодный процесс на платине имеет место физическое разложение промежуточного соединения Pt_xO , которая приводит к ускорению анодного процесса.

Из начальных участков хронопотенциограмм для меняющихся условий эксперимента оценены значения емкости двойного электрического слоя на платиновом и стеклоуглеродном анодах: в среднем для платины они составили 400-560, а для стеклоуглерода 35-85 мкФ/см². Подобные значения указывают на то, что на платине возможно образование нескольких слоев промежуточного соединения Pt_xO .

Предложено теоретическое описание исследуемых анодных процессов на углероде и платине, протекающих в стационарном и нестационарном режиме, учитывающее зарядение двойного электрического слоя, изменение адсорбционного состояния промежуточных продуктов на анодной поверхности (C_xO , Pt_xO), диффузионные процессы в прианодном слое с участием электроактивных компонентов $Al_2O_2F_4^{2-}$, $Al_2OF_6^{2-}$, а также газообразных продуктов реакций (CO_2 , O_2). На основании сравнительного анализа теоретических и экспериментальных поляризационных зависимостей отмечено лучшее совпадение зависимостей в области исследуемых плотностей токов для случая, когда исследуемый процесс лимитируется стадией десорбции промежуточных продуктов, поскольку ток обмена стадии электрохимической десорбции на 1-2 порядка ниже тока обмена стадии электрохимического окисления с образованием промежуточного адсорбированного соединения.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки научно-практических основ новых способов электролитического получения алюминия в легкоплавких оксидно-фторидных расплавах с использованием как углеродных, так и кислородвыделяющих анодов.

ГЛАВА 3. КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Как было отмечено во введении, попытки использования легкоплавких расплавов для электролитического получения алюминия с «несгораемыми» кислородвыделяющими анодами на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ известны еще в 1930-х гг [102]. Все они были безуспешны по причине быстрого разрушения графитовых катодов. Вследствие этого длительное время использование расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ для получения алюминия считалось бесперспективным, пока в 1990-х гг не были предложены новые способы электролитического производства алюминия с использованием электролизеров с вертикальными электродами, смачиваемых алюминием катодов, кислородвыделяющих анодов с повышенной коррозионной стойкостью, а также и электролитов с суспензией Al_2O_3 [4, 18-25, 211-214]. Изучение этих способов получило широкое развитие, в том числе, и по причине появления и постоянного ужесточения требований к экологической чистоте производства алюминия.

В таблице 3.1 сведены результаты испытаний по электролизу легкоплавких оксидно-фторидных расплавов в лабораторных электролизерах на силу тока до 1000 А [8-12, 14, 15, 19-25]. В ряде работ влияние анодной [8, 10, 216] и катодной [14, 15, 19, 216, 218] плотности тока на стабильность электролиза была рассмотрена. Более того, было отмечено, что ведение электролиза расплава KF-AlF_3 при плотностях тока 0.45-0.5 А/см² и температуре 750°C приводит к формированию на катоде твердых солевых осадков и снижению катодного выхода по току [8, 19, 25, 92, 216].

Помимо этого, к настоящему времени выполнен большой объем исследований, направленных на изучение физико-химических свойств расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [91, 122-124, 131-134], а также процессов, протекающих на металлических, керамических и керметных анодах при их электролизе [12-15, 108-111]. Изучению закономерностей анодного процесса на углеродных и кислородвыделяющих анодах в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ была посвящена предыдущая глава работы.

Гораздо меньше внимания в научно-технической литературе уделяется катодным процессам в исследуемых расплавах. Одной из причин этого является то, что в электролизере для производства алюминия катодное перенапряжение на жидком алюминии при электролизе расплава $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 960-1000°C и катодной плотности тока 0.8-1.0 А/см² составляет не более 50 мВ [4, 221]. При этом даже выделение натрия на катоде не сказывается на стабильности процесса ввиду высокого давления его паров при данных температурах (температура кипения натрия составляет 882°C [222]).

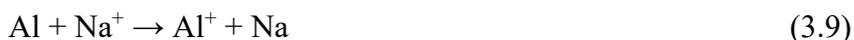
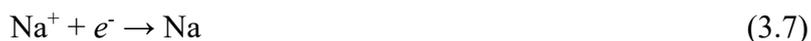
Таблица 3.1 – Параметры и результаты известных электролизных испытаний легкоплавких оксидно-фторидных расплавов

Состав расплава, мас. %	Расположение электродов	ACD, мм	t , °C	Ток, А	Катодная плотность тока, А/см ²	Напряжение, В	Время, ч	ВТ, %	Ист.
(44NaCl-44KCl-12Na ₃ AlF ₆) + 0.5-1.0Al ₂ O ₃	горизонтальное, полый С анод, Al катод	38	760	145	< 0.2	3.6-3.9	0.75	85-95	1989 [22]
(46.8KF-53.2AlF ₃ -3LiF) + Al ₂ O ₃ (23.6KF-11.6NaF-4LiF-64.8AlF ₃) + Al ₂ O ₃	горизонтальное, дисковый Cu анод на дне, TiB ₂ катод	20	750 740	20 20		- -	6.5 7	0 73	1991 [24]
NaF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃ (+LiF-AlF ₃ или KF-AlF ₃)	горизонтальное, дисковый Cu анод, TiB ₂ cathode	-	750	1-40	0.5	-	4 года		1994 [23, 185]
45KF-50AlF ₃ -5Al ₂ O ₃	вертикальное, CuAl анод, 2 C-TiB ₂ катода	22	700	20 100	0.5 0.5	- 4.0	56.4 50	84.6 76	2004 [8]
(47.4KF-52.6AlF ₃) + Al ₂ O ₃ (49KF-2LiF-49AlF ₃) + Al ₂ O ₃	горизонтальное, С анод, Al катод	20	750	6.6 7.9		6.0-8.3 4.5-7.7	5 4.5	67 69.8	2007 [9]
(47.4KF-52.6AlF ₃) + Al ₂ O ₃	горизонтальное, CuAl anode, Al катод	-	750	2		3.2-3.8	96	-	2008 [10]
(36.6KF-12NaF-51.4AlF ₃) + Al ₂ O ₃	горизонтальное, CuFeNi анод, C-TiB ₂ катод	40	800	5-10		3.5-4.5	76	83.7	2012 [215]
(25KAlF ₄ -35NaF-5CaF ₂) + Al ₂ O ₃	горизонтальное, CuFeNi анод, C-TiB ₂ катод	35	850	100		5±0.5	100	<40	2012 [215]
(35.6KF-12NaF-3LiF-49.4AlF ₃) + Al ₂ O ₃	горизонтальное, CuFeNiAl анод, Al катод	50	790	10		4.3±0.4	73	-	2013 [12]

(47.4KF-52.6AlF ₃) + Al ₂ O ₃	вертикальное, CuAl аноды (3 шт), TiB ₂ катоды (3 шт)	22	750	1000		4±0.15	25	70	2013 [25]
(47.4KF-52.6AlF ₃) + Al ₂ O ₃ (39.1KF-10NaF-50.9AlF ₃) + Al ₂ O ₃ (47.4KF-52.6AlF ₃) + Al ₂ O ₃ (39.1KF-10NaF-50.9AlF ₃) + Al ₂ O ₃	горизонтальное, C анод, Стальной катод	10	750 750 800 800		0.85-1.1	3.8-4.2 5.0-6.5 4.1-4.7 3.5-6.5	4 4 4 4	82 55 72.5 50	2016 [19]
(39.1KF-10NaF-50.9AlF ₃) + Al ₂ O ₃	вертикальное, керамические аноды (2 шт), TiB ₂ катод	20	800- 830	9-40	0.1-0.65	3.2-3.4	22-27	68- 95	2018 [216]
(36.6KF-12NaF-51.4AlF ₃) + Al ₂ O ₃	вертикальное, CuFeNi анод, TiB ₂ катоды (2 шт)	21	800	32 64 64	0.25 0.5 0.5	3.5-3.7 4.9-5.1 5.0-5.7	6 6 6	72 73 71	2019 [15]
(38.2NaF-58.8AlF ₃) + Al ₂ O ₃	коаксиальное, C анод, C катод (тигель)	20	860	20		3	4	84.3	[217]
45KF-50AlF ₃ -5Al ₂ O ₃	коаксиальное, CuFeNi анод, C катод (тигель)	-	700	10		4.0-5.5	20	-	2019 [92]
45KF-50AlF ₃ -5Al ₂ O ₃	горизонтальное, C анод, Al катод	40	750		0.45 0.7	3.1-3.5 4.7-6.3	24 48	83.4 58.3	2019 [218]
	вертикальное, C анод, Al катод	40	750		0.2 0.45 0.8	2.8-3.2 3.5-3.8 4.7-5.9	16 24 3.5	67.4 78.9 <20	2019 [14]
45KF-50AlF ₃ -5Al ₂ O ₃	вертикальное, AlCu анод покрытый CuFeNi, C катод (тигель)	47	700	80	0.05	-	3-50	<50	2020 [219]
35.5LiF-64.5AlF ₃	Анод и катод разделены диафрагмой с 840 капиллярами Ø0.6 мм	2.5	800	1	1.14-1.90	2.4-3.8	<1	85	2021 [220]
ACD – межэлектродное расстояние, ВТ – катодный выход алюминия по току									

3.1 Катодные процессы в алюминийсодержащих оксидно-фторидных расплавах

Несмотря на относительно низкое перенапряжение катодного осаждения алюминия на жидкометаллическом алюминиевом катоде в расплавах NaF-AlF₃-Al₂O₃ в области температур выше 950°C [4-6], механизм катодного процесса представляется достаточно сложным, и единые представления о его схеме в литературе не представлены. В результате исследований разными авторами предлагалась схема катодного процесса в расплавах NaF-AlF₃-Al₂O₃, включающая до 10 электродных и химических реакций [4, 223-226]:



По мнению авторов [223] влияние различных факторов на катодное перенапряжение и выход алюминия по току в понятиях диффузионной кинетики определяется присутствием в расплаве растворенных металлов и их субионов.

В работе [224] методом стационарной поляризации исследовано влияние катионного состава расплава MF-AlF₃-Al₂O₃ (M = Li, Na, K) на кинетические параметры катодного процесса на вольфраме при прочих равных условиях ([MF]/[AlF₃] = 2.0, *t* = 950, 1000°C, *C*_{Al₂O₃} = нас.). Отмечено, что во всех исследованных расплавах из предполагаемых стадий катодного процесса только одна или две оказывают влияние на кинетику электровосстановления алюминийсодержащих ионов, при этом электровосстановление катионов щелочных металлов (M) начинается при катодной плотности тока выше 4.5 А/см². Наибольшим катодным перенапряжением при катодной плотности тока до 2.2 А/см² характеризуется катодный процесс в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃; авторы не приводят каких-либо объяснений этому.

При изучении катодного процесса на алюминии в этой же работе [224] сделан вывод, что предельный катодный ток, связанный с электровосстановлением катионов Al³⁺, не зависит от катионного состава расплава и мольного отношения [MF]/[AlF₃], в то время как перенапряжение и предельные токи восстановления ионов щелочного металла сильно зависят от всех вышеперечисленных параметров. Так, повышение температуры и мольного отношения

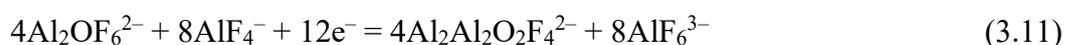
[MF]/[AlF₃] приводит к существенному снижению перенапряжения электровосстановления ионов щелочного металла. И наконец, после построения полученных поляризационных зависимостей в полулогарифмических координатах авторами [224] показано четкое изменение наклона поляризационной зависимости, обусловленный понижением числа электронов стадии электродного процесса с 3 до 1. Такими стадиями могут быть реакции (3.1) и (3.2).

Наличие катионов Al⁺ и Al²⁺ наряду с катионами Al³⁺ в исследуемом расплаве при поляризации катода было подтверждено методом хронопотенциометрии [225, 226], при обнаружении электронной составляющей электропроводности расплава, содержащего алюминий [227], а также при изучении состава газов над расплавами [228].

Из имеющихся результатов следует, что превышение катодной плотности тока выше 2-2.2 А/см² может приводить к совместному катодному выделению алюминия и натрия, причем в результате электролиза расплавов NaF-AlF₃-Al₂O₃ с пониженной температурой (890°C), а также расплавов NaF-AlF₃-Al₂O₃ с повышенным мольным отношением (3 и выше) при температуре 1000°C выделение натрия наблюдали даже при катодной плотности тока 1 А/см² [225]. В первом случае после электролиза на катоде была обнаружена пористая солевая корка, на 92 % состоящая из NaF, при этом в порах и на поверхности настыли находились мелкие (до 1 мм) капли алюминия. Такая картина объясняется тем, что при прохождении тока через расплав прикатодный слой обогащается по NaF и густеет. Накопление NaF способствует выделению газообразного натрия на катоде, который пробивается к поверхности настыли, где реагирует с «кислым» расплавом, образуя NaF и алюминий.

В более поздних работах было отмечено участие кислородсодержащих электроактивных ионов в катодном процессе в расплаве NaF-AlF₃-Al₂O₃, поскольку на стационарных поляризационных зависимостях были отмечены площадки предельного тока электровосстановления алюминия [4-6, 229-232], величина которых зависит от температуры и соотношения [NaF]/[AlF₃], а в результате импедансных измерений [233] был сделан вывод о преимущественном вкладе диффузионных затруднений в формирование величины катодного перенапряжения выделения алюминия.

В работе [234] выполнены стехиометрические оценки возможных маршрутов электродных реакций при электролизе расплавов MF-AlF₃-Al₂O₃ (M = Li, Na, K) и показано, что участие кислородсодержащих электроактивных ионов в катодном процессе является обязательным условием для сохранения состава расплава и поддержания электролиза. Вариант катодной реакции в работе [234] записан следующим образом:



Отмеченное выше снижение катодного перенапряжения электровосстановления алюминия при переходе от расплава KF-AlF₃-Al₂O₃ к расплавам NaF-AlF₃-Al₂O₃ и LiF-AlF₃-

Al_2O_3 , а также при повышении доли LiF в расплаве $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [221, 235] при прочих равных условиях является закономерным результатом повышения доли катионов с более высокими значениями чисел переноса [236-238].

Влияние добавок KF и LiF на кинетику катодного процесса в расплавах $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ изучено в работах [235, 239-241] методом хронопотенциометрии. При повышении импульса катодной плотности тока до 0.4 A/cm^2 и выше потенциал катода смещается в отрицательную область, не достигая при этом потенциала выделения щелочного металла в течение 40 с. По мнению авторов это указывает на протекание процесса в данных условиях поляризации не в режиме диффузионного контроля. С другой стороны, при потенциостатическом электролизе расплавов с мольным отношением $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3] = 2.5$ и выше при данном значении потенциала отмечается электровосстановление натрия. На это указывают также зависимости спада потенциала катода после кратковременной (600 с) потенциостатической поляризации при потенциале - 1.1 В (относительно потенциала алюминия) при повышении мольного отношения $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]$ [240, 241].

Одновременное снижение температуры с 970 до 880°C и мольного отношения $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]$ с 2.7 до 1.0 приводит к повышению катодного перенапряжения электровосстановления алюминия [242].

Уменьшение температуры электролита и изменение катионного состава расплава может оказывать существенное влияние не только на величину катодного перенапряжения, но и на весь процесс в целом, так как:

- уменьшатся плотности тока выделения алюминия;
- калий не образует сплавов с алюминием в отличие от натрия [54, 243, 244];
- температура кипения калия составляет 759°C [244];
- изменение состава электролита в прикатодном слое более критично (образование твердой соли на поверхности катода [8, 19]) в расплаве KF-AlF_3 , чем в традиционном криолит-глиноземном расплаве при высоких соотношениях $[\text{MF}]/[\text{AlF}_3]$ (где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) [131-134].

Из вышеперечисленного следует, что для осуществления электролиза расплавов на основе системы KF-AlF_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.

Известны работы, в которых методами вольтамперометрии и хроноамперометрии исследовался катодный процесс на платине [245] и графите [245-247] в расплаве KF-AlF_3 при

700-750°C. Было показано, что алюминий с платиной образует ряд интерметаллидных соединений, а выделение алюминия на графите сопровождается электровосстановлением ионов 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. Более того, авторы работ [245-247] полагают, что содержание Al₂O₃ в расплавах равно нулю, что требует дополнительной проверки.

В работе [217] с использованием комплекса электрохимических методов анализа и электролизных испытаний изучен катодный процесс на вольфраме и графите в легкоплавком расплаве NaF-AlF₃-(3 мас.%)Al₂O₃ с [NaF]/[AlF₃] = 1.3 при температуре 860°C. Показано, что на графите электровосстановление ионов алюминия протекает в одну стадию, при этом процесс сопровождается электровосстановлением ионов натрия с образованием Na-C. Осаждение алюминия на вольфраме, помимо электрохимического формирования соединения Al₄W, сопровождается двумя электродными стадиями с числом электронов 3 и 2. Для квазиобратимого процесса, протекающего в условиях замедленной диффузии оценен коэффициент диффузии ионов алюминия, который составил 1.77×10^{-8} см²/с. В результате электролизных испытаний авторами [217] получен алюминий с катодным выходом по току 84.3 % (см. таблицу 3.1), при этом явлений блокировки катода солью, как в случае с электролизом расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃, отмечено не было.

В данной главе приведены результаты исследований кинетики и особенностей механизма катодного процесса на стеклоуглероде и вольфраме в расплавах на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃ [201, 213, 248, 249]. Позже изучение катодного процесса в данных расплавах получило развитие применительно к катодному процессу при получении алюминия электролизом суспензий глинозема (Al₂O₃), а также рафинирования алюминия с использованием биполярного электрода [250-254].

Наряду с изучением катодного процесса в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃ интерес для электролитического получения алюминия представляют легкоплавкие электролиты KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ с добавкой до 12 мас.% NaF. Во-первых, натрий является основной примесью в Al₂O₃ [4, 209], и в ходе электролиза расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃ будет происходить его накопление в расплаве в виде фторида. Во-вторых, в ряде работ [12, 15, 19, 209, 210] было показано, что электролиз данных электролитов протекает длительно (до 100 ч) при стабильных параметрах, в отличие от электролиза расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃. Это в том числе может быть связано с улучшением или оптимизацией физико-химических свойств расплава KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ в сравнении с расплавом KF-AlF₃-Al₂O₃ [112, 134]. Таким образом, отдельный пункт был посвящен изучению катодного процесса в расплаве KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃.

3.2 Методика изучения катодных процессов

Приготовление электролитов для изучения кинетики катодного процесса в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ осуществляли по методике, описанной в пункте 1.4 и работах [92-94]. В приготовленный расплав добавляли необходимое количество Al_2O_3 или NaF . Добавку NaF вводили в виде заранее приготовленного расплава NaF-AlF_3 с $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$, который имеет температуру ликвидуса 770°C [134] с целью ускорения растворения фторида. Для изучения катодного процесса были подобраны оптимальные составы с точки зрения снижения рабочей температуры процесса электролитического получения алюминия при сохранении достаточной растворимости Al_2O_3 (см. таблицу 3.2).

Таблица 3.2 – Составы расплавов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ для изучения катодного процесса

Молярное отношение $([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3]$	Концентрация NaF , мас.%	$t_{\text{эксп}}$, $^\circ\text{C}$	Растворимость Al_2O_3 при $t_{\text{эксп}}$, мас. % [112, 122-124, 131-134]
1.3	0	670	4.2*
	0	715	4.9
	0	750	5.5
1.5	0	715	5.7
	0	750	6.9
	0	800	8.4
1.5	10	800	6.8

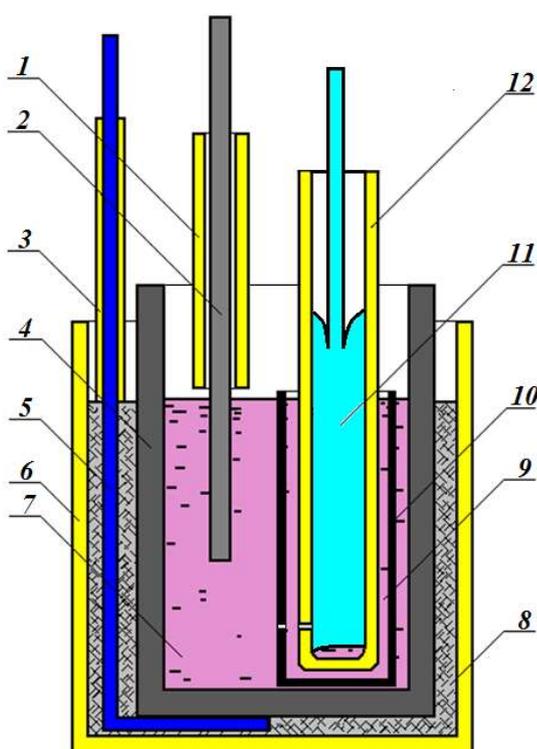
*экстраполяция

Ячейка для изучения катодной поляризации

Электрохимические измерения проводили на воздухе в ячейке, схема которой приведена на Рисунке 3.1. Предварительно приготовленную смесь молей заданного состава массой 150-200 г размещали в графитовом тигле марки МПГ-8, который в ходе измерений выполнял также функцию противоиэлектрода. С целью предотвращения окисления графитовый тигель размещали в алундовом контейнере, а пространство между тиглем и контейнером заполняли графитовым порошком. Там же размещали токоподвод к графитовому тиглю (стержень из нихрома); верхнюю часть токоподвода экранировали алундовой трубкой (см. Рисунок 3.1).

В качестве рабочих электродов использовали полупогруженные стержни из стеклоуглерода (СУ-2000, диаметр 1.9 ± 0.1 мм, погружение 10 ± 0.5 мм) и вольфрама (диаметр 0.75 ± 0.05 мм, погружение 15 ± 0.5 мм). Для точности глубины погружения электрод

закрепляли в специальном механическом устройстве таким образом, чтобы его нижний торец находился над расплавом. После этого электрод опускали до касания с расплавом; касание фиксировали визуально и по возникновению электрического контакта в электрической цепи между рабочим электродом и противоэлектродом. Не погруженную в расплав часть электрода экранировали алундовой трубкой. После электрохимических измерений по следу от мениска расплава измеряли фактическую глубину погружения электрода и рассчитывали рабочую поверхность электрода. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно алюминиевого электрода сравнения [53].



1, 3 – алундовые трубки; 2 – рабочий электрод; 4 – графитовый тигель (противоэлектрод); 5 – токоподвод к противоэлектроду (нихром); 6 – алундовый контейнер; 7, 9 – исследуемый расплав; 8 – графитовый порошок; 10 – пористый графитовый чехол; 11 – алюминиевый электрод сравнения; 12 – пористый алундовый чехол электрода сравнения

Рисунок 3.1 – Экспериментальная ячейка для изучения катодной поляризации

В ходе измерений температуру электролита поддерживали постоянной ($\pm 2^\circ\text{C}$) с помощью термопары S-типа, которую погружали в расплав, и термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, USA). После достижения необходимой температуры в расплав погружали электроды. После стабилизации температуры производили запись потенциала рабочего электрода относительно электрода сравнения до стационарного значения и производили измерения.

Электролизер для проведения электролизных испытаний

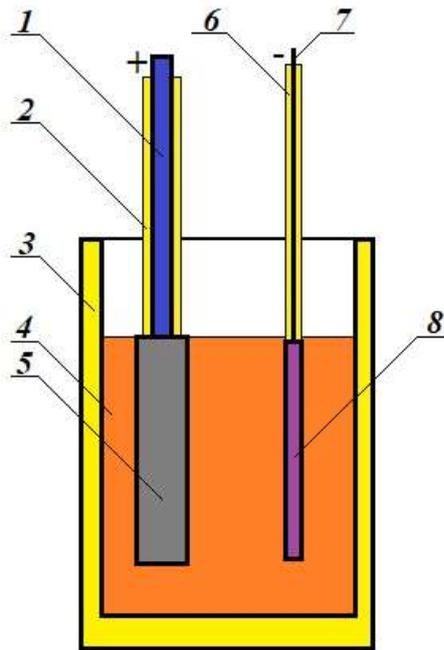
Схема лабораторного электролизера на силу тока до 20 А с вертикальным расположением электродов для проведения электролизных испытаний приведена на Рисунке 3.2. Электролизер изготавливали из алундового контейнера вместимостью до 1 кг расплава. В качестве катода использовали вольфрамовую пластину ($80 \times 40 \times 0.2$ мм) соединенную с молибденовым токоподводом (диаметр – 2 мм) сварным соединением. Анодом служила пластина ($80 \times 60 \times 10$ мм) из графита марки МПГ-8, соединенная с токоподводом из нержавеющей стали резьбовым соединением. Площадь одной стороны катода, обращенной к аноду, составляла 32 см^2 . Межэлектродное расстояние поддерживали в пределах 40-45 мм.

Для улучшения сцепления электроосаждаемого алюминия с катодом вольфрамовую пластину предварительно алититровали путем ее погружения в расплавленный алюминий марки АВЧ под слоем солевого флюса – $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Катод взвешивали до и после электролиза. После погружения электродов в расплав и достижения рабочей температуры вели электролиз исследуемого расплава в гальваностатическом режиме при катодной плотности тока от 0.2 до 0.8 А/см². В качестве источника постоянного тока использовали блок питания GW Instek PSW 30-72. Рабочее напряжение фиксировали мультиметром APPA 109N, который подключали к персональному компьютеру. В ходе электролиза осуществляли периодическую загрузку Al_2O_3 в расплав в соответствии с током электролиза. По окончании электролиза полученный алюминий отделяли от застывшего плава и определяли выход по току.

Элементный состав расплавов и катодных продуктов определяли спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой и рентгенофазовым анализом с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo scientific, США) и рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония), соответственно.

Методика электрохимических измерений

Для измерений использовали PGSTAT AutoLab 302N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Для определения и компенсации омической составляющей измерительной цепи при вольтамперных измерениях использовали процедуру прерывания тока. Вольтамперные зависимости фиксировали при скоростях развертки потенциала от 0.05 до 0.5 В/с. Стационарные поляризационные зависимости получали методом хронопотенциометрии, фиксируя при разных импульсах катодной плотности тока установившееся значение потенциала электрода. Время установления стабильного значения потенциала в исследуемых условиях не превышало 10 с.



1 – токоподвод к аноду (нержавеющая сталь); 2, 6 – алундовые трубки; 3 – алундовый контейнер; 4 – исследуемый расплав; 5 – графитовый анод; 7 – токоподвод к катоду (молибден); 8 – катод (вольфрамовая пластина)

Рисунок 3.2 – Схема электролизера с вертикальным расположением электродов

3.3 Стационарная катодная поляризация

Для установления закономерностей катодного процесса в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ изучали влияние на его кинетику в стационарном режиме: катодной плотности тока (до 1 A/cm^2), мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ расплава (1.3 и 1.5), температуры (от 670 до 800°C), концентрации Al_2O_3 в расплаве (от 0.1 до $6.9 \text{ мас.}\%$) и материала катода (стеклоуглерод, вольфрам). Известно, что металлы лучше углерода смачиваются галогенидными расплавами и алюминием [199-201], при этом одним из наименее активных углеродных материалов является стеклоуглерод. В связи с этим, в качестве не смачиваемого алюминием электрода был выбран стеклоуглерод, а в качестве смачиваемого алюминием электрода – вольфрам. Поскольку алюминий с вольфрамом образует ряд интерметаллидных соединений, а растворимость вольфрама в алюминии при $660\text{-}800^\circ\text{C}$ не превышает $0.1 \text{ ат.}\%$ [54], можно ожидать незначительное влияние взаимодействия алюминия с вольфрамом на кинетические параметры электровосстановления ионов алюминийсодержащих электроактивных ионов.

Влияние концентрации Al_2O_3 в расплаве

На рисунке 3.3 приведены стационарные катодные поляризационные зависимости, полученные на стеклоуглероде и вольфраме в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) с

разным содержанием Al_2O_3 (0.1, 3.0 и 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 алюминиевого электрода сравнения. При дальнейшей поляризации катода на полученных зависимостях можно наблюдать перегиб и тенденцию выхода значений катодной плотности тока на предельное значение, и эта тенденция проявляется вплоть до выделения щелочного металла (калия) в области потенциала около -0.8 В.

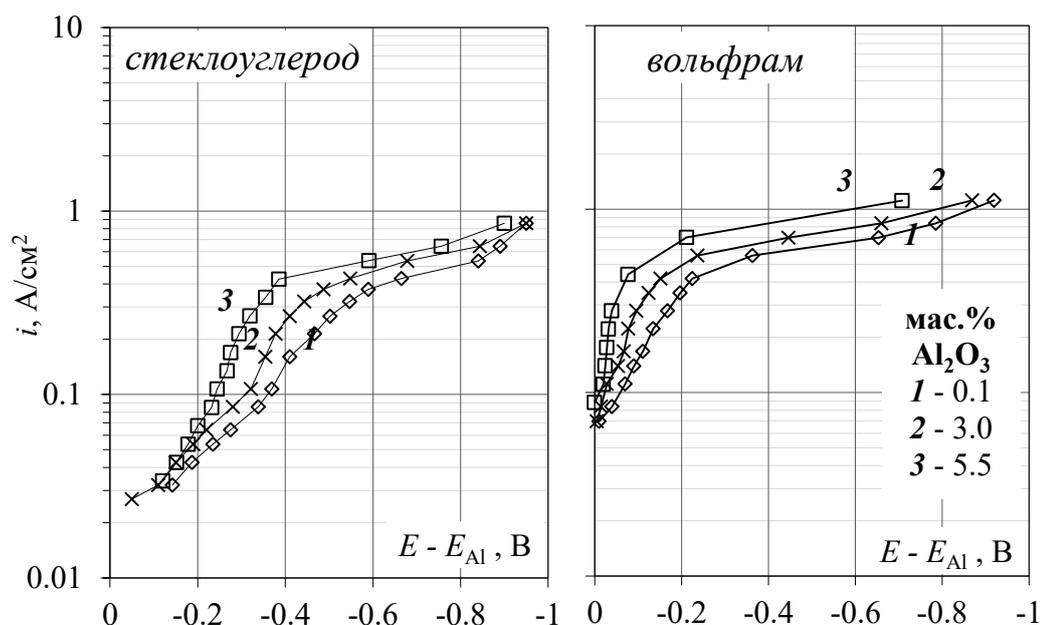


Рисунок 3.3 – Стационарные поляризационные зависимости на стеклоуглероде и вольфраме в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) при 750°C с разным содержанием Al_2O_3

В классическом понимании предельная диффузионная катодная плотность тока на полученных стационарных зависимостях не достигается, при этом увеличение концентрации Al_2O_3 в расплаве приводит к повышению токов электровосстановления алюминия как на вольфраме, так и на стеклоуглероде. Если принять за предельную катодную плотность тока ее значение в точке перегиба поляризационной зависимости, то повышение концентрации Al_2O_3 в расплаве с 0.1 до 5.5 мас.% приводит к повышению этого значения с 0.42 до 0.7 A/cm^2 . Это указывает на участие в катодном процессе как оксидно-фторидных (например, $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$), так и фторидных (AlF_4^-) электроактивных ионов. Учитывая высокую концентрацию электроактивных ионов в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, влияние диффузионных ограничений на токи электровосстановления алюминий представляется маловероятным. Лимитирующей стадией исследуемого процесса при потенциалах после перегиба на поляризационных зависимостях может являться последующий физико-химический процесс, обеспечивающий релаксацию состава расплава в прикатодном слое. Это вполне логично, поскольку в ходе

катодного процесса в прикатодном слое расходятся ионы алюминия, и соотношение $[KF]/[AlF_3]$ увеличивается. В свою очередь это приводит к кристаллизации на поверхности катода твердой соли и оксида алюминия. На это же указывают результаты электролизных испытаний в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ [8, 19, 94]. В результате частичного экранирования фактическая электродная поверхность катода будет уменьшаться и, хотя геометрическая катодная плотность тока будет сохраняться, фиксируемый прибором сигнал тока будет снижаться. Уточнение природы исследуемого катодного процесса при потенциалах до точки перегиба на поляризационной зависимости может быть выполнено с использованием других электрохимических методов анализа.

Из представленных на рисунке 3.3 кривых видно, что увеличение концентрации Al_2O_3 в расплаве приводит к снижению величины перенапряжения электровосстановления алюминия на вольфраме и стеклоуглероде. Более наглядно это видно на Рисунке 3.4, где представлено изменение катодного перенапряжения на разных материалах из расплава $KF-AlF_3-Al_2O_3$ ($[KF]/[AlF_3] = 1.3$) при $750^\circ C$ при разной концентрации Al_2O_3 и разных значениях катодной плотности тока. Можно отметить, что катодное перенапряжение на вольфраме меньше, чем на стеклоуглероде. Например при плотности тока 0.3 A/cm^2 и концентрации Al_2O_3 в расплаве $3.0 \text{ мас.}\%$ катодное перенапряжение на вольфраме на 0.32 В меньше, чем на стеклоуглероде.

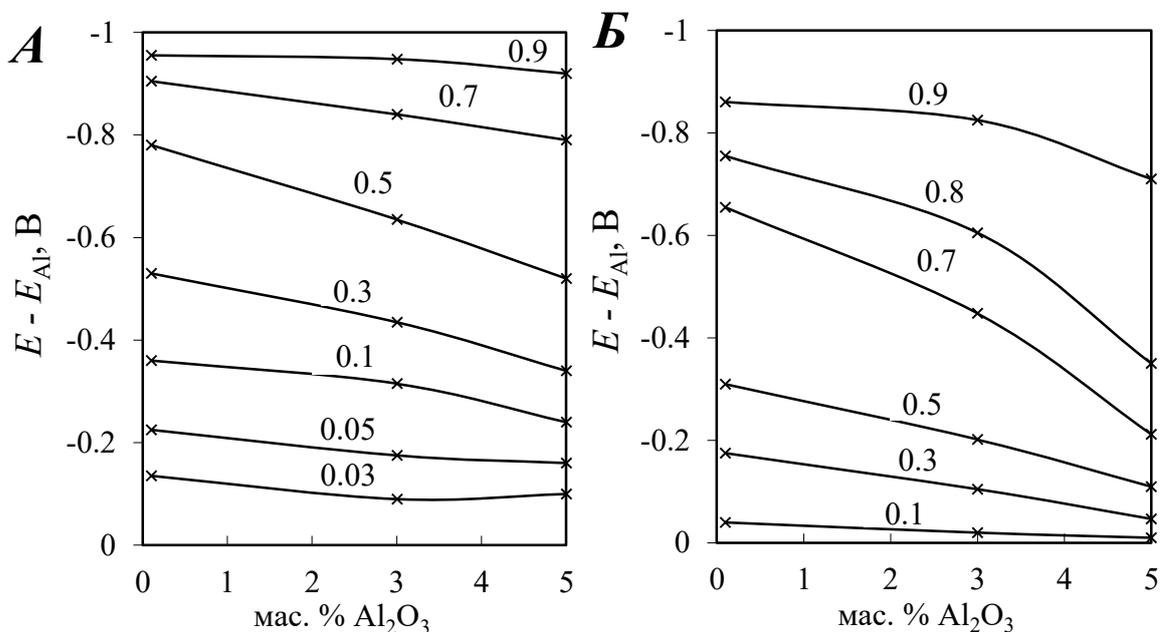


Рисунок 3.4 – Катодное перенапряжение на стеклоуглероде (А) и вольфраме (Б) в зависимости от содержания Al_2O_3 в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ ($[KF]/[AlF_3] = 1.3$) при $750^\circ C$.

Цифры – плотность тока (A/cm^2).

Влияние материала катода

Влияние материала электрода на кинетику исследуемого стационарного процесса в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно проанализировать из катодных поляризационных зависимостей, приведенных на рисунке 3.5. Как и на рисунке 3.4 видно, что перенапряжение электровосстановления ионов алюминия на вольфраме в среднем на 0.2-0.3 В ниже, а плотности тока - 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 электровосстановления ионов алюминия и калия. Как правило, это сопровождается характерными вспышками, треском около катода и быстрым разрушением стеклоуглерода.

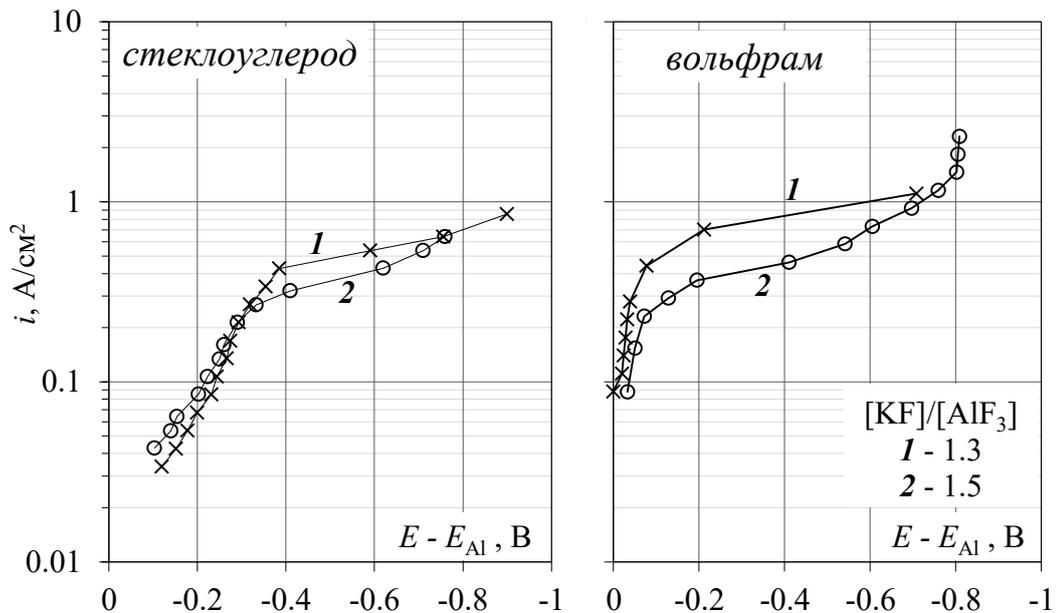


Рисунок 3.5 – Стационарные поляризационные зависимости на вольфраме и стеклоуглероде в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 750°C

Влияние мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$

Как было отмечено выше, в ходе катодного процесса состав прикатодного слоя меняется за счет расходования алюминийсодержащих ионов, в результате которого повышается мольное соотношение $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$. С этой точки зрения мольное отношение $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ расплава должно оказывать заметное влияние на кинетику исследуемого процесса. На рисунках 3.6 и 3.7 приведено влияние мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ расплава на кинетику электровосстановления алюминия на стеклоуглероде и вольфраме при разных

температурах (715 и 750°C) в стационарном режиме. При изменении мольного соотношения $[KF]/[AlF_3]$ с 1.3 до 1.5 катодное перенапряжение практически при всех плотностях тока растет, а плотности тока электровосстановления ионов алюминия снижаются, при прочих равных условиях.

Увеличение соотношения $[KF]/[AlF_3]$ с 1.3 до 1.5 при температуре 715°C приводит к уменьшению катодных плотностей тока электровосстановления алюминия с 0.35 до 0.21 А/см² на стеклоуглероде и с 0.45 до 0.15 А/см² на вольфраме в области потенциалов от -0.2 до -0.6 В (см. рисунок 3.6). При повышении температуры расплава до 750°C влияние мольного отношения на плотности тока выделения алюминия уменьшается (см. рисунок 3.7). Это может быть обусловлено увеличением перегрева расплава относительно температуры ликвидуса. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния температуры расплава на кинетику исследуемого процесса.

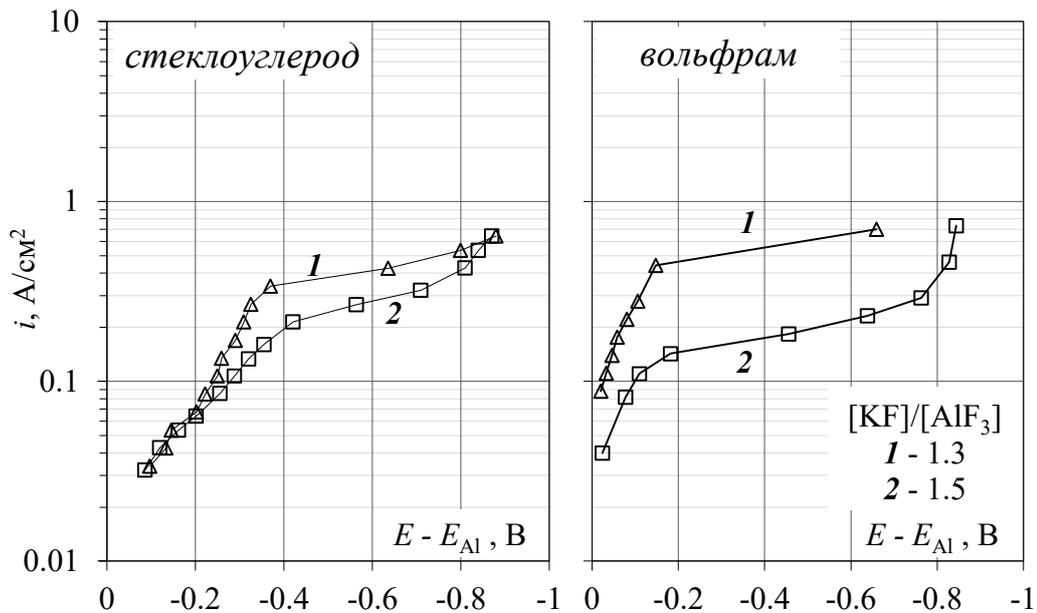


Рисунок 3.6 – Стационарные поляризационные зависимости на стеклоуглероде и вольфраме в расплавах $KF-AlF_3-Al_2O_3$ с разным $[KF]/[AlF_3]$ при температуре 715°C

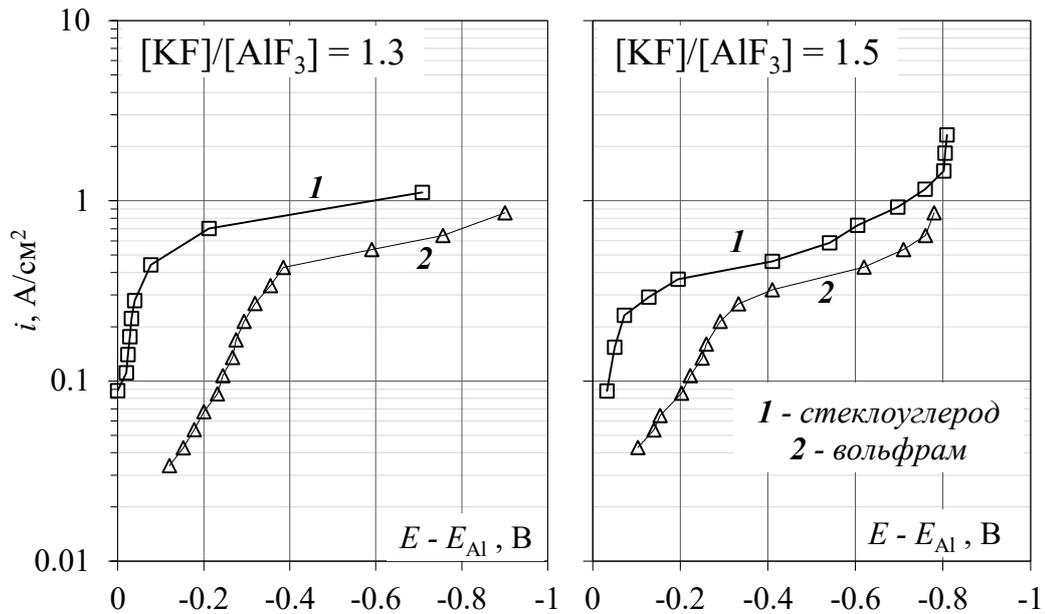


Рисунок 3.7 – Стационарные поляризационные зависимости на стеклоуглероде и вольфраме в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с разным $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ при температуре 750°C

Влияние температуры

На рисунках 3.8 и 3.9 приведено влияние температуры на кинетику катодного электровосстановления алюминия из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в стационарном режиме. На фоне слабого влияния разной концентрации Al_2O_3 в расплаве при разной температуре на катодную плотность тока электровосстановления алюминия (увеличение концентрации Al_2O_3 в расплаве с 4.2 до 5.5 мас.% приводит к увеличению катодной плотности тока на 7-10 %) можно отметить, что увеличение температуры расплава с 670 до 750°C приводит к увеличению катодной плотности тока электровосстановления алюминия в расплавах ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) с 0.22 до 0.7 A/cm^2 для вольфрамового и с 0.21 до 0.43 A/cm^2 для стеклоуглеродного электрода.

В расплавах с $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$ увеличение температуры с 715 до 800°C (см. рисунок 3.9) приводит к увеличению катодной плотности тока электровосстановления алюминия с 0.18 до 0.58 A/cm^2 для вольфрамового и с 0.15 до 0.40 A/cm^2 для стеклоуглеродного электрода.

Подобное влияние температуры расплава и мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ на катодные токи электровосстановления алюминия хорошо согласуется с предположением о частичном экранировании электрода кристаллизующимися на нем солью и оксидом.

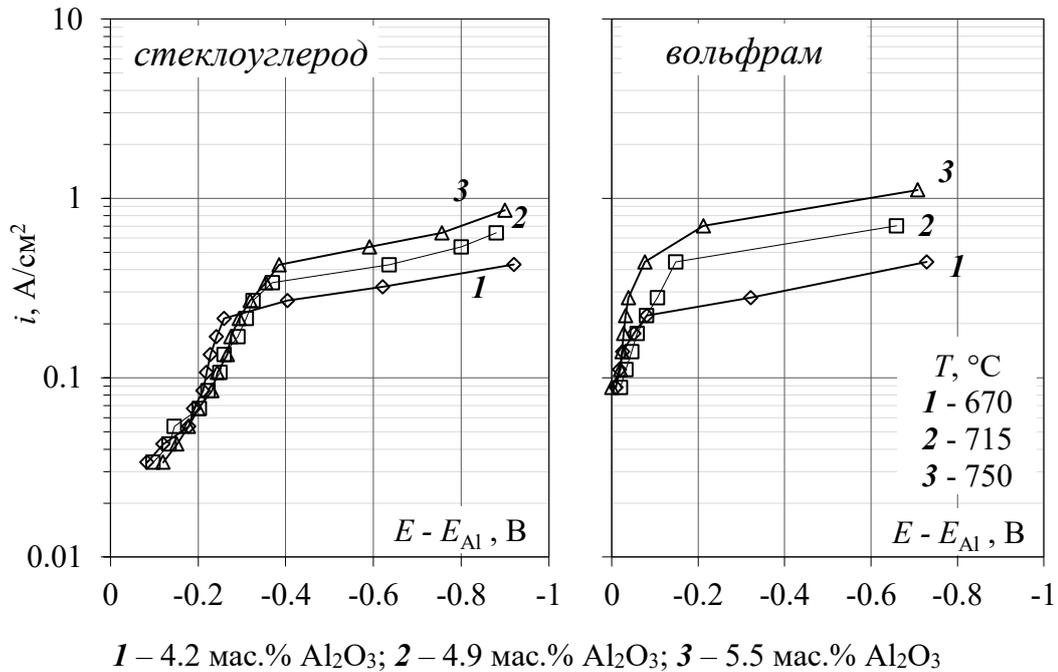


Рисунок 3.8 – Стационарные поляризационные зависимости, полученные на стеклоуглероде и вольфраме в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.5) при разной температуре

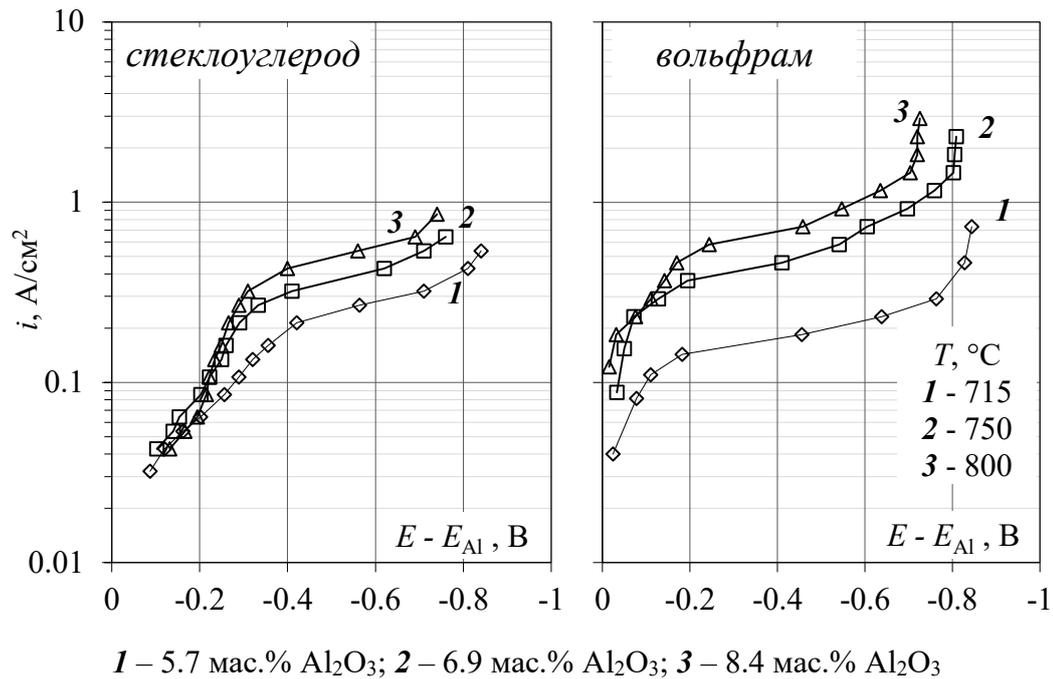


Рисунок 3.9 – Стационарные поляризационные зависимости, полученные на стеклоуглероде и вольфраме в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.5) при разной температуре

Влияние добавки NaF

Поскольку одной из основных примесей в промышленном Al₂O₃ является оксид натрия, который в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃ будет накапливается в виде NaF, интересно изучить его влияние на кинетику катодного процесса.

На рисунке 3.10 приведено влияние добавки NaF на кинетику электровосстановления алюминия на вольфрамовом электроде из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в стационарном режиме. Можно отметить, что добавка 10 мас.% NaF приводит к уменьшению катодного перенапряжения и увеличению плотности тока электровосстановления алюминия с 0.6 до 0.7 A/cm^2 в области потенциала катода -0.2 В. При этом при смещении потенциала катода в область потенциалов отрицательнее -0.4 В разница в плотностях тока электровыделения алюминия исчезает. Если придерживаться точки зрения, что тенденция выхода катодного тока на предельное значение вызвана частичным экранированием катода твердой солью, то влияние NaF можно объяснить изменением физико-химических свойств расплава прикатодного слоя, приводящим к снижению вероятности кристаллизации твердой соли и повышению скорости массообмена с объемом расплава. Оба фактора подтверждаются тем, что в системе $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется легкоплавкая эвтектика (мол.%) 51.9NaF-27.4KF-20.7AlF₃ с температурой ликвидуса 734.5°C [112, 113] и соединение K_2NaAlF_6 с температурой плавления (954°C [133, 255]) ниже, чем у K_3AlF_6 (995°C [133]). При этом вязкость и поверхностное натяжение системы NaF-AlF₃ примерно в 1.8-2.0 раза ниже, чем для системы KF-AlF₃ при прочих равных условиях [135, 249, 256].

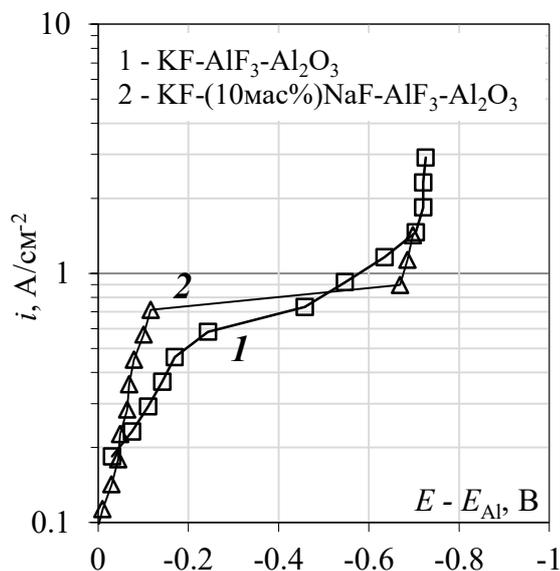


Рисунок 3.10 – Стационарные поляризационные зависимости на вольфраме в насыщенных по Al_2O_3 расплавах с $([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.5$ при 800°C

Для подтверждения влияния частичного экранирования поверхности катода твердой солью и оксидом была получена квазистационарная поляризационная зависимость (при скорости развертки потенциала 0.01 В/с) на вольфраме в расплаве (мас.%) $\text{KF-10NaF-AlF}_3\text{-6.8Al}_2\text{O}_3$ ($([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.5$) при температуре 1010°C, превышающей температуры

плавления соединений K_2NaAlF_6 , K_3AlF_6 и Na_3AlF_6 . Из нее видно, что при температуре выше температуры ликвидуса тугоплавких компонентов расплава в системе $KF-NaF-AlF_3$ тенденция выхода катодной плотности тока на предельное значение не наблюдается, при этом полученная зависимость описывается уравнениями замедленного разряда. Можно предположить, что уже в области потенциалов отрицательнее -0.4 В возможно совместное электровосстановление ионов алюминия и калия, о чем свидетельствуют флуктуации тока на поляризационной зависимости.

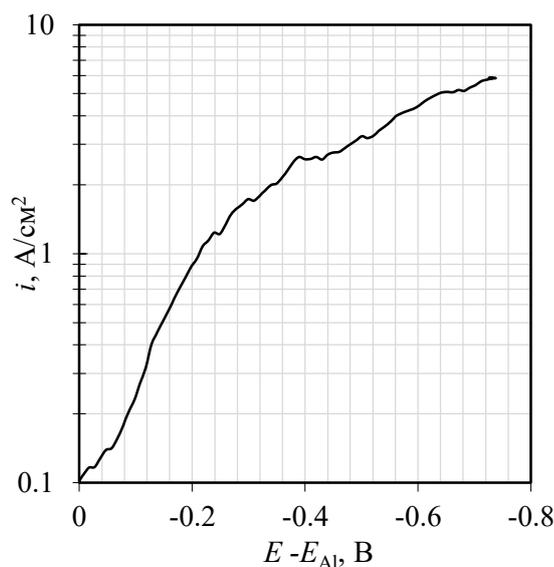


Рисунок 3.11 – Квазистационарная поляризационная зависимость на вольфраме в расплаве (мас.%) $KF-10NaF-AlF_3-6.8Al_2O_3$ ($[KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.5$ при температуре $1010^\circ C$ и скорости развертки потенциала 0.01 В/с

3.4 Нестационарный катодный процесс в расплавах $KF-AlF_3-Al_2O_3$

Закономерности нестационарного катодного процесса на разных материалах в расплавах на основе системы $KF-AlF_3-Al_2O_3$ изучали методом циклической хроновольтамперометрии.

Влияние концентрации Al_2O_3 в расплаве

На рисунках 3.12-3.14 приведены вольтамперные зависимости, полученные в расплаве $KF-AlF_3$ ($[KF]/[AlF_3] = 1.3$) с разной концентрацией Al_2O_3 (0.1 и 4.9 мас.%) на стеклоуглероде при температуре $715^\circ C$ и скоростях развертки потенциала от 0.05 до 0.5 В/с. Электровосстановление ионов алюминия на стеклоуглероде начинается при потенциале отрицательнее алюминиевого электрода сравнения [53] с видимым ростом тока в области

потенциалов отрицательнее -0.1 В. В области потенциалов от -0.3 до -0.45 В можно наблюдать четкий пик электровосстановления ионов алюминия Al , а при обратном ходе развертки потенциала, при потенциалах около -0.1 В формируется пик электроокисления восстановленных форм алюминия Al' . С ростом скорости развертки потенциала ток пика возрастает, а потенциал пика смещается в область отрицательных значений, что характерно для процесса, не являющегося электрохимически обратимым.

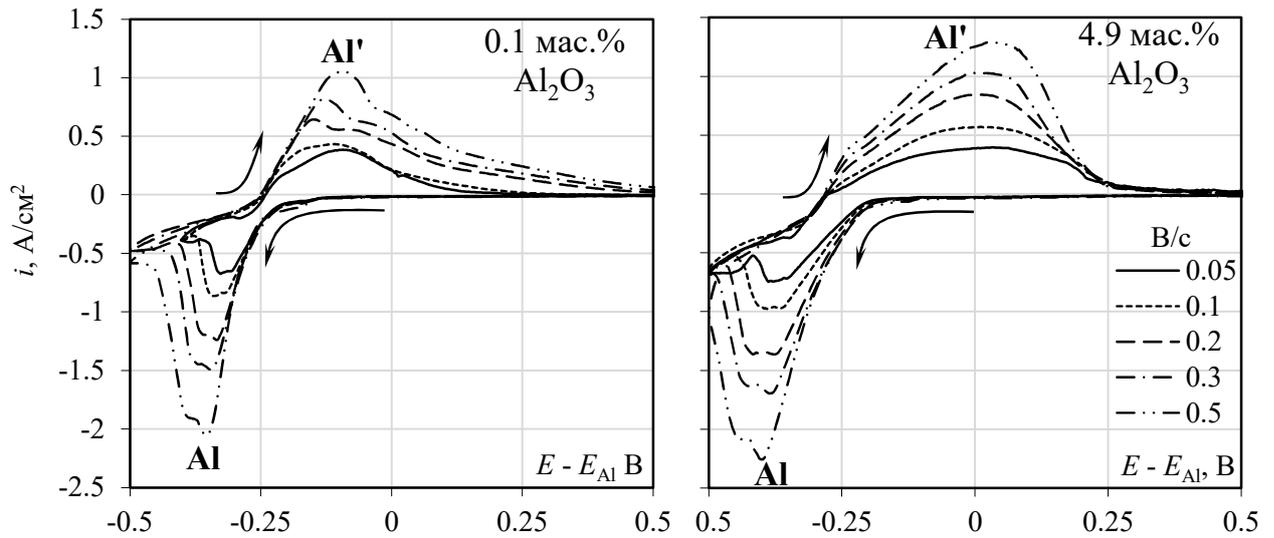


Рисунок 3.12 – Вольтамперограммы на стеклоуглероде в расплаве $KF-AlF_3$ ($[KF]/[AlF_3] = 1.3$) с разной концентрацией Al_2O_3 при $715^\circ C$ и скоростях развертки потенциала $0.05-0.5$ В/с

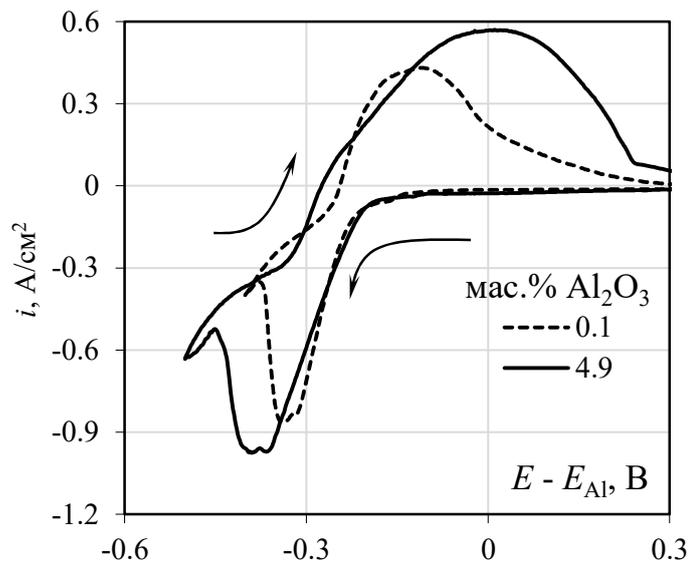


Рисунок 3.13 – Вольтамперограммы на стеклоуглероде в расплаве $KF-AlF_3$ ($[KF]/[AlF_3] = 1.3$) с разной концентрацией Al_2O_3 при $715^\circ C$ и скоростях развертки потенциала 0.1 В/с

Увеличение концентрации Al_2O_3 в расплавах с 0.1 до 4.9 мас.% приводит к увеличению плотности тока пика электровосстановления ионов алюминия при скорости развертки потенциала 0.1 В/с с -0.86 до -0.96 А/см², при этом можно наблюдать смещение потенциала пика в область отрицательных значений (см. рисунок 3.13). Как и в случае со стационарными исследованиями, уже при 0.1 мас.% Al_2O_3 в расплаве плотность тока катодного пика составляет около 0.8 А/см², а повышение концентрации Al_2O_3 в расплаве до 4.9 мас.% не приводит к существенному росту плотности тока пика. Это указывает на протекание катодного процесса в условиях электровосстановления оксидно-фторидных электроактивных ионов на фоне электровосстановления фторидных.

Аналогичные вольтамперные зависимости были получены на вольфрамовом электроде (см. рисунок 3.14) в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) с разной концентрацией Al_2O_3 (0.1 и 4.9 мас.%) при температуре 715°C. Электровосстановление ионов алюминия на вольфраме отмечается при потенциалах отрицательнее -0.1 В относительно алюминиевого электрода [53], а в области потенциалов от -0.3 до -0.4 В формируется пик электровосстановления ионов алюминия, плотности тока которого сопоставимы с плотностями тока пика электровосстановления ионов алюминия на стеклоуглероде. В области потенциала около 0.1 В формируется катодный пик **Al-W** с плотностью тока до 0.05 А/см², характеризующий электровосстановление алюминия с образованием фазы соединения типа Al_xW [54].

При обратной развертке потенциала на вольтамперных зависимостях при потенциалах от -0.3 до 0.3 В появляются волны и пики электроокисления восстановленных форм алюминия (например, Al , Al^+ , Al_xW).

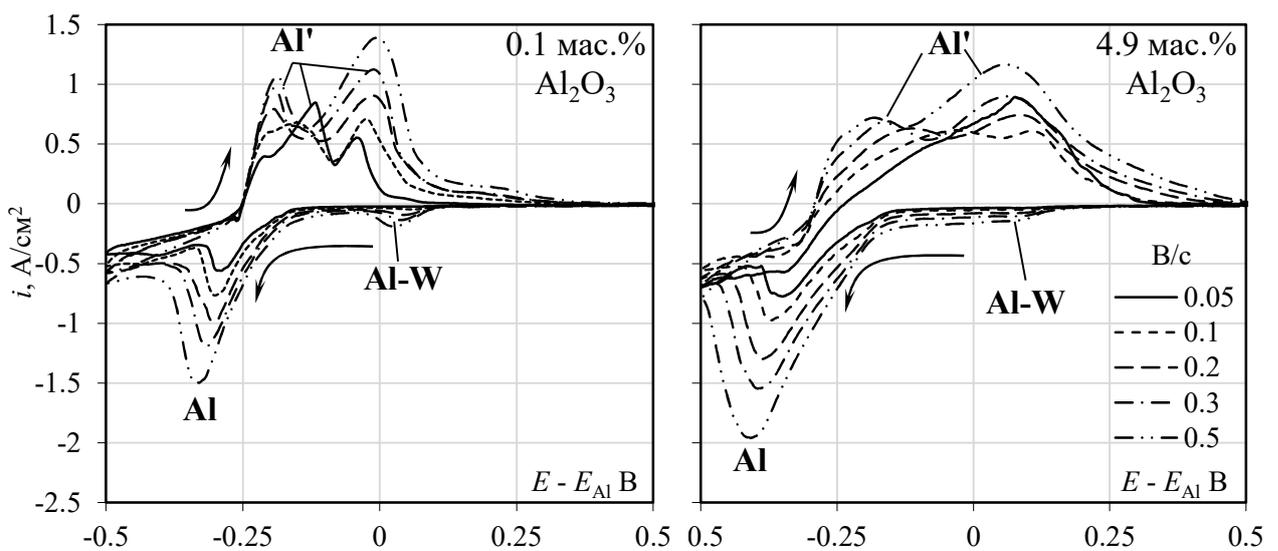


Рисунок 3.14 – Вольтамперограммы на вольфраме в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) с разной концентрацией Al_2O_3 при 715 °С и скорости развертки потенциала 0.05-0.5 В/с

Повышение концентрации Al_2O_3 в расплаве не приводит к значительному росту плотности тока электровосстановления ионов алюминия; при повышении концентрации Al_2O_3 в расплаве с 0.1 до 4.9 мас.% Al_2O_3 она возрастает с 0.80 до 0.97 A/cm^2 (см. рисунок 3.15).

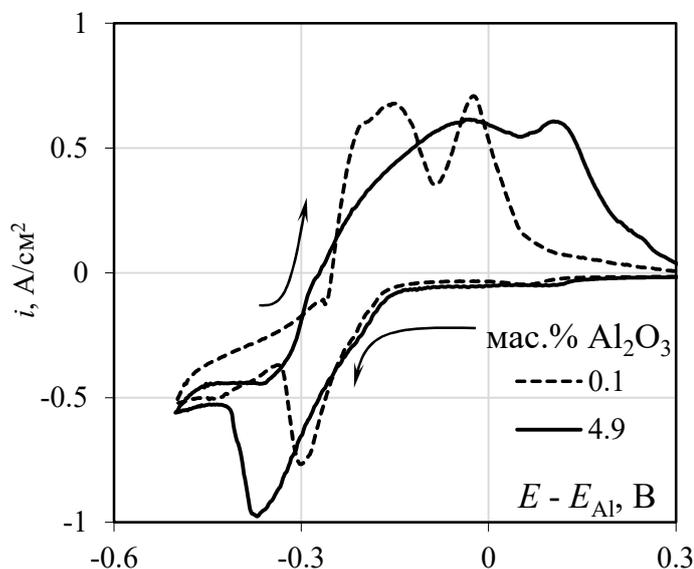


Рисунок 3.15 – Вольтамперограммы на вольфраме в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) с разной концентрацией Al_2O_3 при 715°C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с

Влияние материала катода

Из представленных на рисунках 3.16 и 3.17 вольтамперных зависимостей можно проанализировать влияние материала катода на кинетику электровосстановления ионов алюминия из расплавов KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) с разной концентрацией Al_2O_3 при 715°C .

Как отмечалось ранее, влияние материала катодной подложки на токи и потенциалы пика электровосстановления ионов алюминия из исследуемых расплавов несущественно, при этом отличиями вольтамперограмм являются:

- появление на вольтамперограмме для вольфрама пика **Al-W**, связанного сформированием интерметаллидного соединения при потенциале около 0.1 В ;
- меньшие токи электроокисления восстановленных форм алюминия на стеклоуглерод;
- появление на вольтамперограмме для стеклоуглерода сдвоенного катодного пика (см. рисунок 3.17), который может быть связан с электровосстановлением электроактивных ионов разного состава (оксидно-фторидные и фторидные [147-150]) и электровосстановлением ионов алюминия на участках катода из разных материалов (например, на стеклоуглероде и карбиде алюминия, энергия Гиббса образования которого при 700°C составляет -163 кДж [81]).

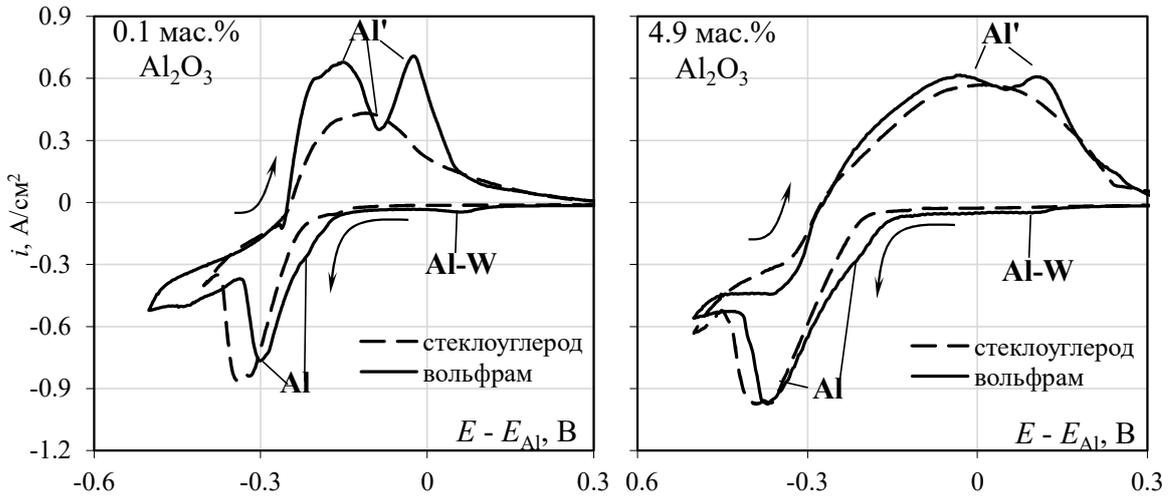


Рисунок 3.16 – Вольтамперограммы на вольфраме и стеклоуглероде в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) с 0.1 и 4.9 мас.% Al_2O_3 при 715°C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с

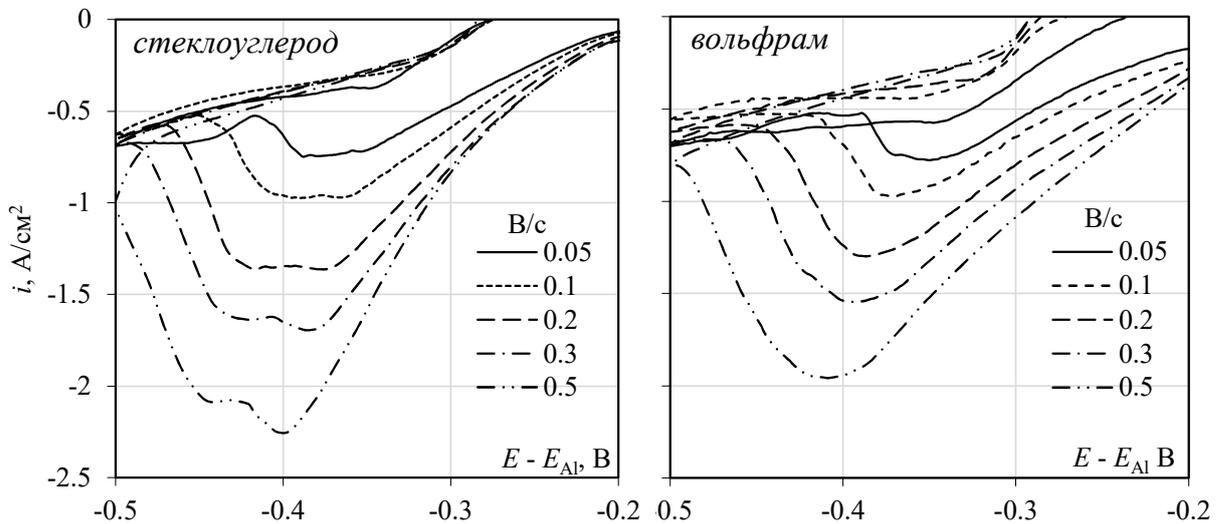


Рисунок 3.17 – Вольтамперограмм в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) с 4.9 мас.% Al_2O_3 при 715°C и скоростях развертки потенциала 0.05-0.5 В/с

Влияние мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$

Влияние мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на кинетику электровосстановления ионов алюминия показано на вольтамперных зависимостях, приведенных на рисунке 3.18. Как и стационарном режиме, мольное соотношение $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ расплава оказывает заметное влияние на плотности тока исследуемого процесса. Увеличение $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ с 1.3 до 1.5 даже при повышении концентрации Al_2O_3 в расплаве с 4.9 до 5.7 мас.% в расплаве приводит к уменьшению катодной плотности тока электровосстановления ионов алюминия в 1.5-2.0 раза на вольфраме (при пике тока). Это можно объяснить частичным экранированием вольфрама твердой солью и уменьшением геометрической площади катода, принимающей участие в катодном процессе.

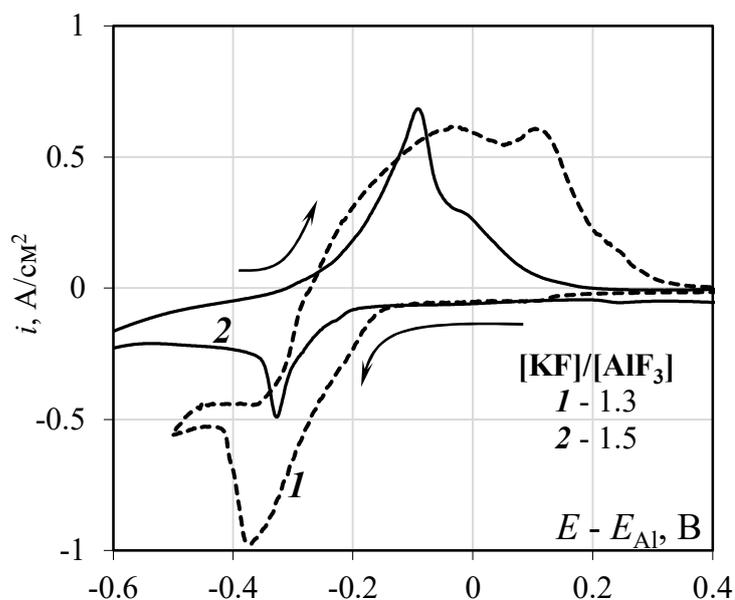


Рисунок 3.18 – Вольтамперограммы на вольфраме в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с разным молярным отношением $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ при 715°C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с

Влияние температуры

На рисунке 3.19 приведены вольтамперные зависимости, полученные на стеклоуглероде и вольфраме в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ при температуре от 670 до 750°C . Из них видно, при увеличении температуры расплава на 80°C токи электровосстановления ионов алюминия повышаются в 2-3 раза, причем на вольфрамовом электроде это повышение более заметно.

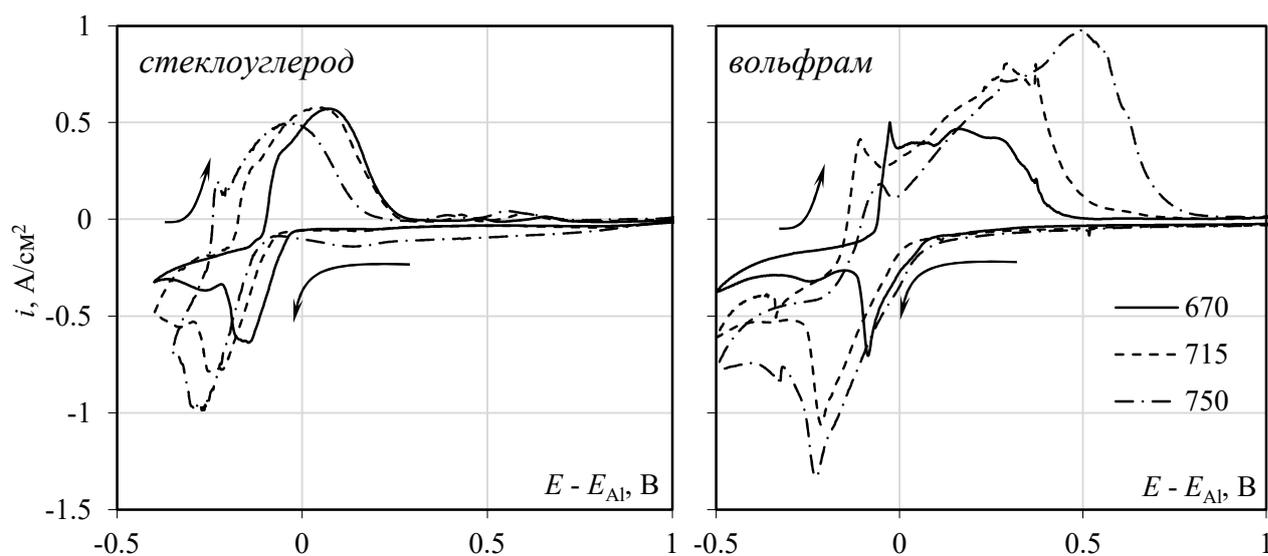


Рисунок 3.19 – Вольтамперограммы на стеклоуглероде и вольфраме в насыщенных по Al_2O_3 расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) при температуре от 670 до 750°C

Влияние добавки NaF

Влияние частичной замены KF на NaF изучено на примере насыщенного по Al_2O_3 (8.4 мас.%) расплава KF- AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$) при температуре 800°C . Для этого предварительно были получены вольтамперные зависимости на вольфраме в расплаве KF- AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$) при развертке потенциала катода до значения -1 В относительно алюминиевого электрода сравнения. Полученные вольтамперные зависимости приведены на рисунке 3.20. Из них видно, что электровосстановление ионов алюминия с образованием металлического алюминия имеет место при потенциалах отрицательнее -0.1 В. В области потенциалов от -0.37 до -0.42 В на вольтамперных зависимостях формируется пик Al_1 , плотность тока которого при 800°C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с составила около 1.3 А/см². При дальнейшем смещении потенциала в область отрицательных значений на вольтамперной зависимости можно отметить появление волны Al_2 при потенциалах отрицательнее -0.55 В и повышение катодного тока. Учитывая результаты стационарных измерений, можно предположить, что эта волна обусловлена началом совместного восстановления ионов алюминия и калия.

Это согласуется с термодинамическими расчетами, согласно которым напряжение разложения KF на 0.51 В больше напряжения разложения AlF_3 [81]. Восстановленный калий при температуре измерений частично испаряется ($t_{\text{кип}} = 773.9^\circ\text{C}$ [244]) и расходуется на восстановление AlF_3 (стандартная Энергия Гиббса при 800°C составляет -147.65 кДж [81]). По этим причинам в анодной области вольтамперной зависимости пик окисления калия не проявляется.

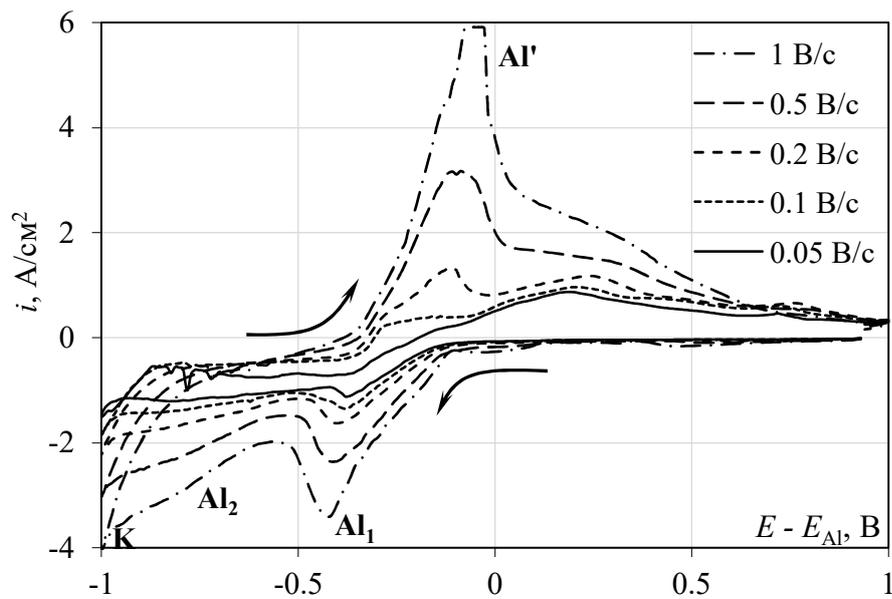


Рисунок 3.20 – Вольтамперограммы на вольфраме в расплаве KF- AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$) с 8.4 мас.% Al_2O_3 при 800°C и скорости развертки потенциала от 0.05 до 1.0 В/с

В области потенциалов отрицательнее -0.9 В наряду с восстановлением алюминия начинается электровосстановление ионов калия (волна **K**). В анодной области вольтамперных зависимостей можно отметить пик **Al'** и волны электроокисления восстановленных форм алюминия.

Частичная замена KF на NaF в размере 10 мас.% в расплаве KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ приводит к снижению катодной плотности тока электровосстановления ионов алюминия в нестационарных условиях (см. рисунок 3.21), при этом пик **Al** и волна электровосстановления калия **K** становятся более четкими, а в области потенциалов волны **Al₂** также формируется четкий пик (**Al₂**). Сопоставляя эти результаты с приведенными на рисунке 3.10 стационарными поляризационными зависимостями в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ и KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃, можно отметить, что частичная замена KF на NaF приводит к деполяризации электровосстановления ионов алюминия и смещению потенциала начала выделения калия с -0.5 до -0.8 В относительно алюминиевого электрода. Такая ситуация представляется возможной, поскольку перенос тока в исследуемом расплаве осуществляется катионами щелочного металла, наиболее подвижными из которых являются катионы натрия [221, 236-238].

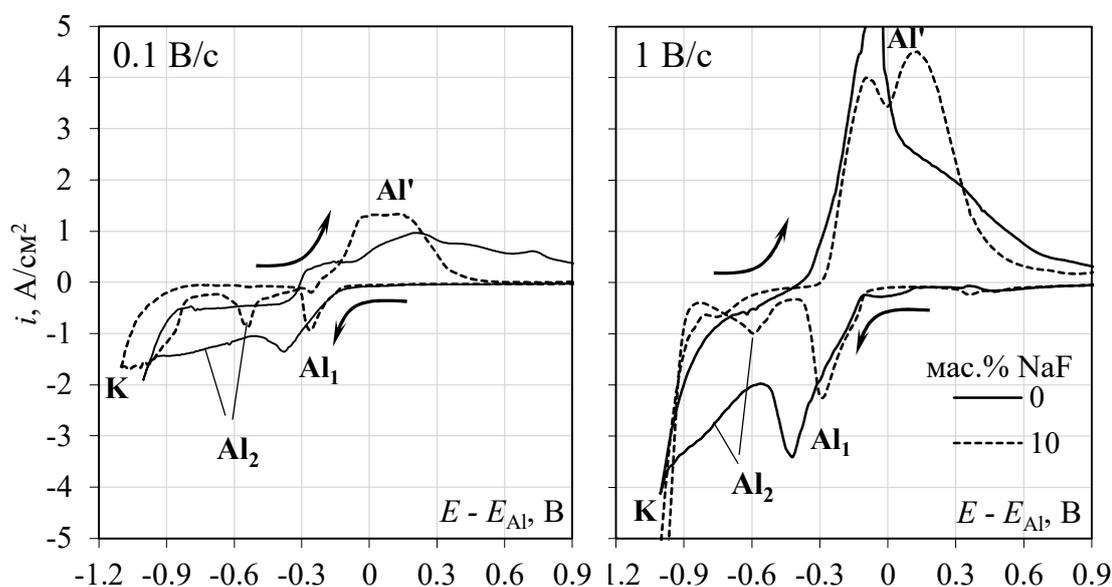


Рисунок 3.21 – Вольтамперограммы на вольфраме в насыщенных по Al₂O₃ расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ ($([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.5$) с 0 и 10 мас.% NaF при 800°C

Оценка кинетических параметров катодного процесса

Для получения дополнительных сведений о катодном пике на вольтамперных зависимостях, связанным с электровосстановлением ионов алюминия, в таблице 3.3 приведены значения потенциалов и токов пика для разных значений скорости развертки потенциала (v). Потенциалы катодных пиков (E_p) смещаются в отрицательную сторону при

повышении величины $\ln(v)$, а зависимости плотностей токов пиков (i_p) этих процессов от $v^{1/2}$ при малых скоростях развертки потенциала отклоняются от линейности (см. рисунки 3.22 и 3.23). Следовательно процесс, характеризующийся этим пиком, не является обратимым [44, 45], поскольку осложнен не диффузионными затруднениями, а последующими физико-химическими процессами, замедленность которых приводит к частичному экранированию поверхности катода.

В случае необратимого процесса для оценки кинетических параметров процесса справедливы уравнения [44, 45]:

$$\Delta E_p / \Delta \ln(v) = RT / 2\alpha z F \quad (3.12)$$

$$i_p = -0.496zFC(\alpha z F D v / RT)^{1/2} \quad (3.13)$$

где: E_p – потенциал пика, В; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.314$ Дж/моль·К; T – температура, К; α – коэффициент переноса заряда, $\alpha = 0.5$; z – число электронов, $z = 3$; F – число Фарадея, $F = 96487$ Кл/моль; i_p – плотность тока катодного пика, А/см²; C – концентрация электроактивных ионов, моль/см³; v – скорость развертки потенциала, В/с; D – коэффициент диффузии электроактивных ионов, см²/с. Концентрацию электроактивных ионов в расплаве рассчитывали по выражению:

$$C = \rho \varphi_{Al_2O_3} / M_{Al_2O_3} \quad (3.14)$$

Где $\varphi_{Al_2O_3}$ – растворимость Al_2O_3 в исследуемом расплаве, мас.% [7, 131-134]; ρ – плотность расплава, г/см³ [257, 258]; $M_{Al_2O_3}$ – молярная масса Al_2O_3 , $M_{Al_2O_3} = 102$ г/моль.

Таблица 3.3 – Значения E_p и i_p для катодного процесса на вольфраме из расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ в зависимости от температуры и скорости развертки потенциала

v , В/с	$v^{1/2}$, (В/с) ^{1/2}	670°C		715°C		750°C	
		E_p , В	i_p , А/см ²	E_p , В	i_p , А/см ²	E_p , В	i_p , А/см ²
[KF]/[AlF ₃] = 1.3							
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
[KF]/[AlF ₃] = 1.5							
v , В/с	$v^{1/2}$, (В/с) ^{1/2}	715°C		750°C		800°C	
		E_p , В	i_p , А/см ²	E_p , В	i_p , А/см ²	E_p , В	i_p , А/см ²
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

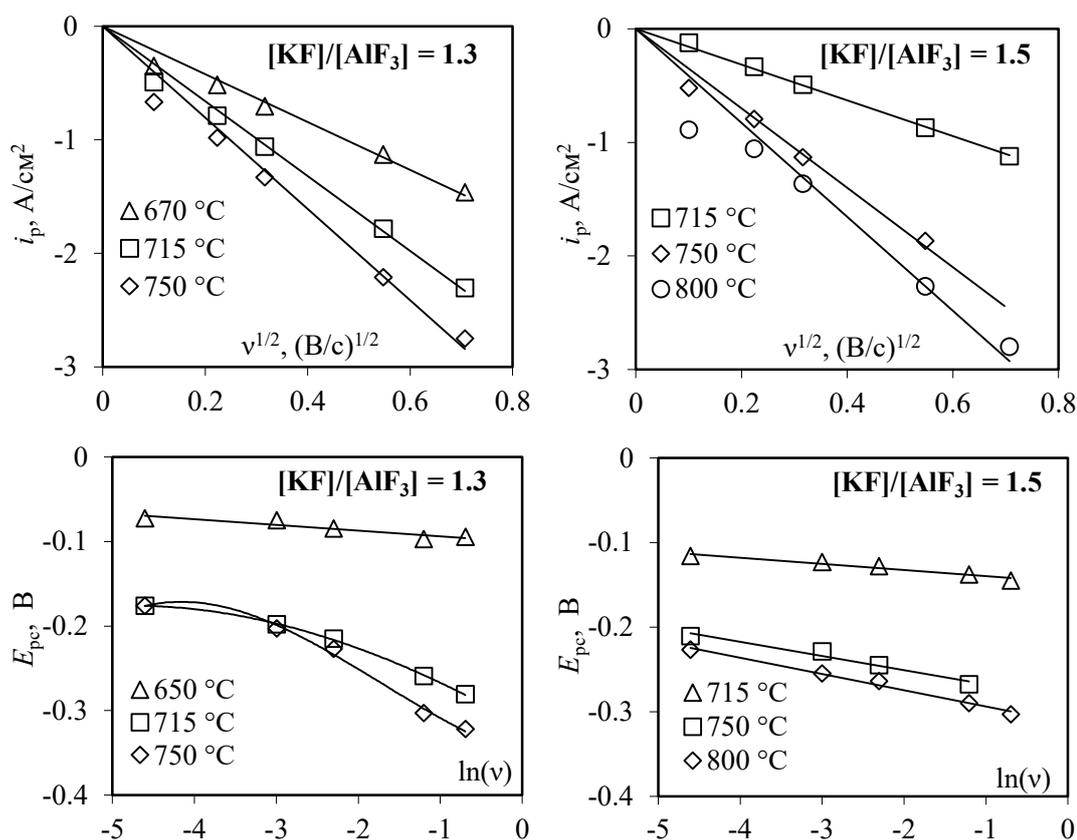


Рисунок 3.22 – Зависимости i_p от $v^{1/2}$ и E_p от $\ln(v)$, характеризующие кинетику электровосстановления ионов алюминия на вольфраме из расплава KF-AlF₃-Al₂O₃ в зависимости от температуры и соотношения [KF]/[AlF₃]

Оцененные по уравнению (3.14) значения коэффициента D для насыщенных по Al₂O₃ расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃ с разной температурой и соотношением [KF]/[AlF₃] представлены в таблице 3.4. Полученные значения (в среднем около 2×10^{-5} см²/с) близки к значениям коэффициентов диффузии электроактивных ионов при электровосстановлении металлов из других расплавленных солей [41, 45, 259].

Таблица 3.4 – Коэффициенты диффузии электроактивных ионов расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ в зависимости от температуры, мольного отношения [KF]/[AlF₃]

отношение [KF]/[AlF ₃]	$t_{\text{эксп}}$, °C	φ , мас. %	$C \times 10^3$, моль/см ³	ρ , г/см ³	$D \times 10^5$ см ² /с
1.3	670	4.2	0.807	1.96	1.2-1.6
	715	4.9	0.922	1.92	2.9-3.1
	750	5.5	1.186	1.89	6.3-6.6
1.5	715	5.7	1.072	1.92	0.3-0.4
	750	6.9	1.279	1.89	1.9-2.5
	800	8.4	1.515	1.84	2.1-2.6

3.5 Электролиз расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Для электролизных испытаний использовали расплавы, обладающие высокой растворимостью и скоростью растворения Al_2O_3 [7, 9, 112]: 5.5 мас.% в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) при 750°C и 6.8 мас.% в расплаве $\text{KF-(10 мас.%)NaF-AlF}_3$ ($([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.5$) при 800°C . Выбор параметров их электролиза осуществляли на основании электрохимических измерений, приведенных выше. Параметры и результаты электролиза кратко приведены в таблице 3.5. Катодная плотность тока электровосстановления ионов алюминия в этих расплавах максимальна среди исследованных составов и составляет около $0.6\text{-}0.8 \text{ A/cm}^2$ при температурах электролиза. Расплавы готовили по ранее описанной методике (см. раздел 1.4).

Как было отмечено выше, эксперименты проводили в лабораторных электролизерах из алунда с вертикально расположенными электродами в виде пластин: графитовым анодом и предварительно смоченным алюминием вольфрамовым катодом. Изображения электродов приведены на рисунке 3.23).



Рисунок 3.23 – Фотографии электродов: катод до алититрования, катод после алититрования, катод после электролиза, графитовый анод

В таблице 3.5 приведены параметры и результаты наиболее представительных электролизных испытаний, а на рисунке 3.24 – фотография электролизера с электродами непосредственно в ходе электролиза. Из таблицы 3.4 видно, что электролиз при стабильном напряжении был отмечен при катодных плотностях тока до 0.4 A/cm^2 для расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с мольным отношением $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ при температуре 750°C и до 0.6 A/cm^2 для расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с мольным отношением $([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.5$ при

температуре 800°C. При этом катоды из вольфрама хорошо смачивались алюминием. Превышение этих значений приводило к относительно быстрому повышению напряжения между электродами, при этом электролиз продолжали.

Таблица 3.5 – Параметры и результаты электролизных испытаний

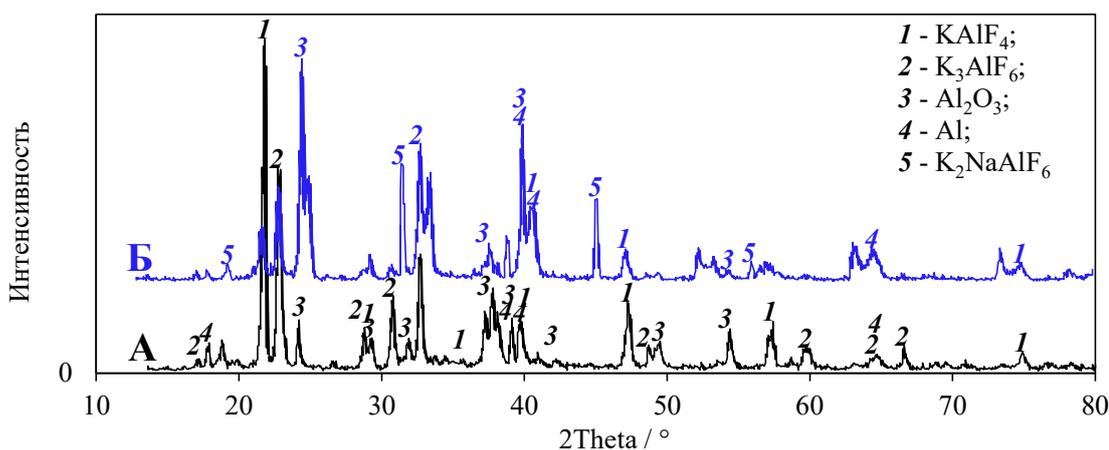
i_k , А/см ²	U , В	τ , мин	ВТ, %	Примечания
KF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃ , [KF]/[AlF ₃] = 1.3 при 750°C				
0.2	3.2-3.5	240	55.2	Катод хорошо смочен алюминием (см. рисунок 3.23). Алюминий на дне электролизера (см. рисунок 3.25).
0.4	3.4-3.7	240	80.2	
0.6	4.9-6.1	120	50.1	Толстая серая корка (Al, K ₃ AlF ₆ , KAlF ₄ , Al ₂ O ₃) с включениями капель алюминия на катоде (см. рисунок 3.26).
0.8	5.2-8.3	90	<20	
KF-NaF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃ , ([KF]+[NaF])/[AlF ₃] = 1.5 при 800°C				
0.2	2.9-3.5	240	61.2	Катод хорошо смочен алюминием. Алюминий на дне электролизера.
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 ₃ AlF ₆ , K ₂ NaAlF ₆ , KAlF ₄ , Al ₂ O ₃) с включениями капель алюминия на катоде (Рисунок 3.26).



Рисунок 3.24 – Электролиз расплава KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ при 800°C



Рисунок 3.25 – Алюминий со дна электролизера после электролиза расплава KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ при 800°C



А - KF-AlF₃-Al₂O_{3(нас)} ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) при 750°C и $i_k = 0.6 \text{ A/cm}^2$;

Б - KF-NaF-AlF₃-Al₂O_{3(нас)} ($([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.5$) при 800°C и $i_k = 0.8 \text{ A/cm}^2$

Рисунок 3.26 – Дифрактограммы катодных осадков на вольфраме после электролиза расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃ и KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃

Максимальная величина катодного выхода алюминия по току (80-82 %) была достигнута в ходе электролиза исследуемых расплавов при катодной плотности тока 0.4-0.6 А/см². Уменьшение катодной плотности тока до 0.2 А/см² привело к снижению выхода по току, поскольку повысилась доля побочных процессов растворения и окисления образовавшегося алюминия в расплаве [4, 122]. С другой стороны, повышение катодной плотности тока выше 0.4-0.6 А/см² привело к образованию на катодах толстой (до 1 см) серой корки, представленной тугоплавкими соединениями Al₂O₃, K₃AlF₆, K₂NaAlF₆, легкоплавкой фазой KAlF₄ и алюминием (см. рисунок 3.27). При этом, наличие алюминия и KAlF₄ в порах твердых осадков обеспечивало проводимость образующейся корки и относительно длительное протекание электролиза. В результате образования корки алюминий начинает выделяться в виде мелких капель, фактическая поверхность катода уменьшается, а катодная плотность тока повышается. Это приводит к снижению катодного выхода по току, повышению напряжения на электролизере, катодного перенапряжения и выделению щелочных металлов.

Таким образом, результаты электролизных испытаний подтвердили, что превышение выбранных на основании электрохимических исследований плотностей тока выделения алюминия на катоде из легкоплавких оксидно-фторидных расплавов приводит к снижению выхода алюминия по току и образованию на катоде твердой оксидно-солевой корки ввиду замедленного процесса массообмена ионов между прикатодным слоем и объемом расплава. Несмотря на образование такой корки электролиз может продолжаться, поскольку корка является пористой, при этом пропитана расплавом, мелкими каплями и растворенным в расплаве алюминием.

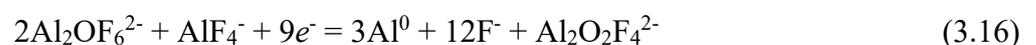
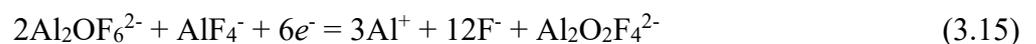
Из результатов электролизных испытаний (см. таблицу 3.4) также следует, что появление в расплаве NaF благоприятно сказывается на параметрах электролиза: плотность тока электролиза может быть повышена до 0.6 А/см^2 , катодный выход по току увеличивается до 82.2 %, а напряжение на электролизере снижается. Как было отмечено по результатам электрохимических измерений, подобное влияние добавки NaF можно объяснить наличием легкоплавкой эвтектики в системе KF-NaF-AlF₃ (мол.%) 51.9NaF-27.4KF-20.7AlF₃ с температурой ликвидуса 734.5°C [112, 113] и более легкоплавкого соединения K₂NaAlF₃ [133, 255]. Оба фактора снижают вероятность кристаллизации на катоде твердой соли и экранирования поверхности. Эти предположения подтверждаются результатами рентгенофазового анализа твердых корок, полученных при повышенных катодных плотностях тока в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ и KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃, согласно которым, в твердой корке, сформированной на катоде при электролизе расплава KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ появляется соединение K₂NaAlF₃.

3.6 Механизм катодного процесса в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃

На основании стационарных и нестационарных электрохимических измерений, а также по результатам электролизных испытаний можно сделать следующие выводы относительно механизма катодного процесса в легкоплавких расплавах на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃.

При катодной поляризации в области потенциалов от 0 до -0.3 В относительно алюминиевого электрода сравнения имеет место процесс электровосстановления ионов алюминия (см. рисунок 3.3). При этом в области потенциалов отрицательнее -0.3 В на стационарных зависимостях наблюдается перегиб, после которого катодные токи имеют тенденцию выхода на предельное значение. На вольтамперных зависимостях в этом диапазоне потенциалов наблюдается пик электровосстановления алюминия Al (рисунок 3.12).

Как было отмечено в разделе 2.6.1, состав исследуемых нами расплавленных систем KF-AlF₃-Al₂O₃ представлен ионами K⁺, AlF₄⁻, AlF₅²⁻, Al₂O₂F₄²⁻, Al₂OF₆²⁻, при этом согласно термодинамическим расчетам, в первую очередь на катоде должен выделяться алюминий. На основании результатов электрохимических измерений можно сделать заключение, что в катодном процессе принимают участие как оксидно-фторидные, так и фторидные электроактивные ионы алюминия по реакциям [4, 92, 234]:



Поскольку энергия связи между атомами в оксидно-фторидных алюминийсодержащих ионах наименьшая [147, 150], можно утверждать, что в области потенциалов от 0 до -0.5 В

преимущественно идет их электровосстановление. При смещении потенциала в область значений отрицательнее -0.5 В начинает преобладать электровосстановление фторидных алюминийсодержащих ионов, и, наконец, отрицательнее -0.7 В начинается электровосстановление ионов калия.

Базируясь на литературных данных [4], реакцию (3.15) можно считать достоверной, однако ее протекание возможно лишь до насыщения прикатодного слоя по ионам Al^+ . Первичное электровосстановление оксидно-фторидных алюминийсодержащих ионов подтверждается увеличением катодных токов и уменьшением перенапряжения электровосстановления алюминия при увеличении концентрации Al_2O_3 в расплаве (см. рисунки 3.3, 3.4 и 3.16). Однако характер изменения токов электровосстановления алюминия на стационарных поляризационных зависимостях и вольтамперограммах при повышении концентрации Al_2O_3 указывает на протекание катодного процесса в условиях не диффузионного контроля. На это же указывает наклон и форма стационарных поляризационных зависимостей, а также результаты диагностической оценки характера исследуемого процесса, протекающего в нестационарных условиях (см. рисунки 3.22).

Основное влияние на скорость исследуемого катодного процесса оказывают физические процессы массообмена. Так, в результате протекания реакций (3.15) и (3.16) в прикатодном слое уменьшается концентрация ионов AlF_4^- и увеличиваются концентрации ионов фтора (в виде KF) и кислорода (в виде пересыщенного раствора Al_2O_3). При медленном отводе продуктов реакции от поверхности электрода мольная доля AlF_3 в прикатодном слое расплава уменьшается. Оба фактора – уменьшение доли AlF_3 и повышение Al_2O_3 приводят к резкому повышению температуры ликвидуса расплава (см. рисунок 3.27), что приводит к образованию на поверхности электрода тугоплавких соединений K_3AlF_6 и Al_2O_3 (см. рисунок 3.26). Все эти процессы приводят к частичному экранированию электрода.

Эти положения объясняют влияние мольного отношения $[KF]/[AlF_3]$ на кинетику катодного процесса в расплавах KF- AlF_3 - Al_2O_3 , согласно которым повышение величины $[KF]/[AlF_3]$ даже с учетом повышения концентрации Al_2O_3 в расплаве приводит к снижению токов электровосстановления алюминия. Схематически причина такого влияния приведена на фазовой диаграмме системы KF, перестроенной в координатах ($t_{ликв}$ от $[KF]/[AlF_3]$) на рисунке 3.27. При одинаковой температуре состав расплава с более высоким соотношением $[KF]/[AlF_3]$ ближе к линии ликвидуса, и уже незначительное увеличение $[KF]/[AlF_3]$ в прикатодном слое для данного расплава с большей вероятностью будет приводить к кристаллизации твердой соли на катоде.

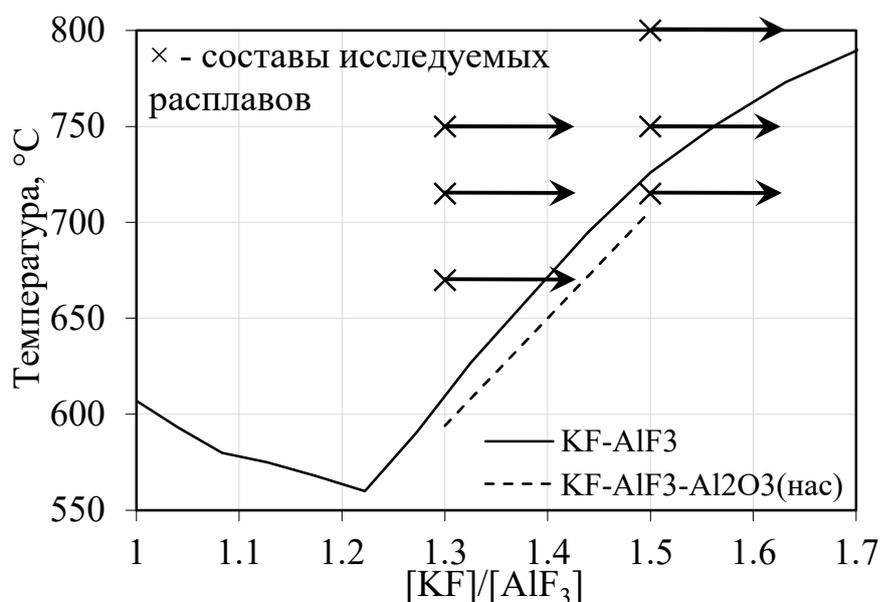


Рисунок 3.27 – Влияние мольного отношения на температуру ликвидуса систем $KF-AlF_3$ и $KF-AlF_3-Al_2O_3$. Стрелками указано условное смещение состава расплава прикатодного слоя в ходе поляризации электрода

Как было отмечено выше, частичная замена KF на NaF в расплаве $KF-AlF_3$ (при сохранении $([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.5$) приводит к повышению температуры ликвидуса расплава с 727 до 794°C [112-114] и уменьшению токов пиков электровосстановления ионов алюминия на вольтамперных зависимостях (см. рисунок 3.21), при этом в стационарных условиях ток электровосстановления ионов алюминия увеличивается, а перенапряжение снижается (см. рисунок 3.10). Полагая, что ионы натрия не разряжаются на катоде в условиях измерений (потенциал электровосстановления ионов натрия отрицательнее потенциалов электровосстановления ионов калия и алюминия [81]), подобное влияние добавки NaF можно объяснить изменением ряда физико-химических свойств, приводящим к ускорению процессов массообмена между расплавами прикатодного слоя и объема тигля. А именно, частичная замена KF на NaF приводит к снижению вязкости расплава и ускорению миграции в расплаве, поскольку числа переноса для ионов Na^+ больше, чем для ионов K^+ . Помимо этого, как было отмечено выше, частичная замена KF на NaF приводит к появлению в исследуемом расплаве легкоплавкой эвтектики и относительно легкоплавкого соединения K_2NaAlF_6 [112, 113]. В результате при электролизе системы $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$ состав расплава прикатодного слоя будет смещаться не в сторону повышения величины $[KF]/[AlF_3]$, как в случае с электролизом расплава $KF-AlF_3-Al_2O_3$ (см. рисунок 3.27), а в сторону снижения доли AlF_3 с одновременным повышением доли NaF за счет миграции.

Из проведенных электролизных испытаний следует, что для обеспечения стабильности электролиза и высокого выхода по току для конкретного состава электролита требуется выбор

катодной плотности тока, обеспечивающей достаточную скорость процессов массообмена между расплавами прикатодного слоя и объема электролизера. Полученные результаты согласуются с предыдущими работами [10-15] и указывают на перспективность низкотемпературного метода производства алюминия.

3.7 Заключение к главе 3

При помощи стационарной поляризации и циклической хроновольтамперометрии изучена кинетика катодного процесса на стеклоуглероде и вольфраме в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от состава расплава и параметров электролиза.

Показано, что наибольшее влияние на кинетику электровосстановления 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 отношение $([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3]$, температура, при этом частичная замена KF на NaF в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (при температуре 800°C сохранении $([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.5$) приводит к снижению катодного перенапряжения и повышению катодного тока электровосстановления ионов алюминия.

На основании электрохимических измерений выбраны параметры и 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. Рекомендованы параметры электролиза легкоплавких оксидно-фторидных расплавов для электролитического производства алюминия при использовании вертикального твердого катода, смачиваемого алюминием:

- 1) $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ и температуре 750°C при катодной плотности тока от 0.2 до 0.4 А/см²;
- 2) $\text{KF-(10 мас.%)AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$ и температуре 800°C при катодной плотности тока от 0.2 до 0.6 А/см².

Показано, что катодный процесс в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ включает электровосстановление оксидно-фторидных и фторидных алюминийсодержащих ионов с образованием алюминия. При этом, исследуемый процесс не является электрохимически обратимым, а диффузия электроактивных ионов к катоду не лимитирует исследуемый процесс в целом. На основании электрохимических измерений и электролизных испытаний показано, что скоростьопределяющими являются процессы массообмена между расплавами прикатодного пространства и объема электролизера, а именно отвод продуктов катодного процесса от поверхности электрода и релаксация равновесия между электроактивными алюминийсодержащими ионами.

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР АЛЮМИНИЯ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $KF-AlF_3-Al_2O_3$

За последние несколько лет можно наблюдать резкий рост спроса на новые сплавы и композиционные материалы на основе легких металлов, в частности, алюминия [1-3]. Этот интерес обусловлен тем, что уже небольшие добавки таких элементов, таких как кремний, скандий, цирконий и бор, приводят к изменению структуры и эксплуатационных характеристик сплавов [260-264], которые находят все большее применение в таких развивающихся областях производства как автомобилестроение, авиа-, судо- и ракетостроение, робототехника и прочих передовых технологиях. Поскольку основой для получения сплавов и композиционных материалов являются лигатуры, то повышается интерес и к новым эффективным способам их производства.

На сегодняшний день мировой рынок сбыта сплавов и лигатур алюминия представлен несколькими производителями (ALEASTUR, Испания; AMG Aluminium, США-Канада; Ganzhou Wanfeng Advanced Materials Technology Co., Ltd., Китай и др.). Параметры, преимущества и недостатки действующих и предлагаемых способов производства наиболее востребованных лигатур алюминия кратко приведены в таблице 4.1. Существующие технологии их получения основаны на прямом механическом смешении алюминия с легирующим элементом или алюминотермическом восстановлении соединений легирующих элементов (см. таблицу 4.1). Оба варианта обладают существенными недостатками, среди которых многостадийность, использование относительно дорогих реагентов, сложность в управлении структурой и свойствами получаемых лигатур, необходимость использования дополнительных реакторов и дополнительных операций по регенерации солевых флюсов. Вследствие этого стоимость получаемых лигатур является очень высокой для массового потребителя (например, для автомобилестроения). Яркими примерами могут являться технологии производства лигатур алюминия с кремнием, цирконием, скандием и бором, в стоимость которых входят затраты на получение и транспортировку чистых компонентов. В то же самое время, в России и за рубежом имеются большие запасы природного и техногенного сырья [264-271], содержащего в значительном количестве оксиды вышеперечисленных легирующих элементов.

Многие из предлагаемых электролитических способов производства лигатур алюминия из расплавленных солей (см. таблицу 4.1) также представляются сложными и дорогостоящими ввиду необходимости использования дорогих расходуемых реагентов, а также агрессивности и гигроскопичности компонентов фонового расплавленного электролита.

Очевидным является то, что одной из основных проблем современного производства лигатур алюминия является присутствие оксидов в реакционных смесях при механическом смешении алюминия с легирующим элементом или алюминотермическом восстановлении соединений легирующих элементов (в особенности, оксидов). В этом случае происходит побочное образование в том числе двойных оксидов алюминия с легирующим элементом, препятствующих синтезу и последующему отделению лигатуры от шлаковой фазы. Проблема может быть решена введением расплавленного флюса в реакционную смесь, способного растворять оксиды. Это приводит к увеличению степени извлечения легирующего компонента из его соединений, но процесс является разовым из-за быстрого накопления оксида во флюсе. Совмещение алюминотермического получения лигатур алюминия с электролитическим разложением оксидов в оксидно-фторидном расплаве может полностью устранить эти проблемы и организовать непрерывное получение лигатуры без охлаждения реакционной смеси (электролита) в реакторе-электролизере.

Перспективным способом получения лигатур алюминия представляется совместное электролитическое разложение оксидов алюминия и легирующего элемента (SiO_2 , ZrO_2 , Sc_2O_3 , V_2O_5), растворенных в криолит-глиноземном расплаве. Благодаря тому, что сплавы могут быть получены из наиболее дешевого оксидного сырья в одну стадию на базе действующего промышленного электролизера для получения алюминия, внимание исследователей и производителей к данному способу было отмечено еще в 1970-1980 гг в Норвегии, СССР, КНР и других странах [271-281]. Основным преимуществом электролитического способа является возможность организации непрерывного получения сплава за счет постоянного разложения оксидов из расплава. Однако способ до сих пор не был реализован, в том числе, по причине высокой температуры (960-1000°C), повышенной агрессивности криолит-глиноземного расплава, а также ввиду отсутствия данных о физико-химических свойствах криолит-глиноземного расплава с добавками оксидов легирующего элемента, изменение которых неизбежно приведет к изменению параметров электролиза.

Тем не менее, извлечение кремния, циркония, скандия и бора в алюминий из их соединений при электролизе расплавленных солей может быть перспективным при снижении энергетических и материальных затрат. Это может быть достигнуто за счет использования расплава с оптимальными физико-химическими свойствами (высокой электропроводностью, низкой плотностью, низкой температурой плавления и т.д.), в частности, при использовании легкоплавких расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, закономерности электродных процессов в которой изложены в предыдущих главах работы.

Наряду с представлениями о закономерностях протекания электродных процессов при электролизе расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, при разработке новых способов

получения лигатур алюминия из данных расплавов с добавкой оксида легирующего элемента требуется принять во внимание следующие закономерности:

- растворения оксидов SiO_2 , ZrO_2 , Sc_2O_3 , B_2O_3 , а также Al_2O_3 в исследуемых расплавах;
- совместного электровосстановления ионов алюминия и легирующего элемента на индифферентном катоде;
- алюминотермического восстановления оксидов легирующего элемента при использовании жидкометаллического алюминиевого катода;
- изменения физико-химических свойств расплава с добавками SiO_2 , ZrO_2 , Sc_2O_3 , B_2O_3 .

В данной главе для расплавов на основе системы KF-AlF_3 : кратко проанализированы имеющиеся данные о растворимости и механизмах растворения оксидов легирующих элементов (SiO_2 , ZrO_2 , Sc_2O_3 и B_2O_3); исследована кинетика совместного электровосстановления алюминия и легирующего элемента на твердом катоде; на примере Sc_2O_3 и ZrO_2 исследованы особенности алюминотермического восстановления оксида легирующего элемента.

Таблица 4.1 – Сравнительные параметры методов получения сплавов и лигатур алюминия

Метод	Параметры	Преимущества и недостатки
Al-B		
Прямое смешение	Спекание в инертной атмосфере при 800-1100°C [282]	+ получение композиций с высоким содержанием В (66-97 мас. %); – многостадийность.
	Замешивание смеси бора, алюминия и графита в соотношении 1:1:2 в жидкий алюминий в инертной атмосфере [283]	+ получение лигатуры Al-B с 4 мас. % В; + высокое извлечение В (90 %); – дорогие реагенты; – необходимость высокой степени очистки реакционной смеси.
Восстановление солей алюминием	В расплавах KCl-KBF_4 , KCl-KF-NaBF_4 и KCl-KF-KBF_4 при 700-750°C на воздухе [284, 285]	+ простота способа; + низкая температура; + дешевые реагенты; – высокие потери бора (до 40 %); – накопление оксидов в расплаве.
Восстановление B_2O_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ или H_3BO_3 алюминием	Смешение оксидных соединений с алюминием [286] и нагрев до 900-1000°C на воздухе или в аргоне	+ относительная простота способа; + дешевые реагенты; – высокая температура; – высокие потери бора (до 70 %); – необходимость отделения шлака (Al_2O_3 - B_2O_3) от сплава.

Электролиз расплавов	Электролиз расплава $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-V}_2\text{O}_3$ при 980-1000°C на воздухе [273, 275]	+ дешевое сырье; – высокая температура; – низкое содержание В в Al (1 мас. %); – крайне низкое извлечение В из-за высокого давления паров BF_3 .
Al-Sc		
Прямое смешение	Смешение порошков скандия и алюминия в инертной атмосфере [273]	+ высокое содержание Sc в Al (10 мас. %); + высокое извлечение Sc (90-98 %); – многостадийность; – предполагает использование солевого флюса и накопление оксидов в нем.
Восстановление солей алюминием	Восстановление ScF_3 при температуре выше 800°C на воздухе [287]	+ высокое содержание Sc в Al (50 мас. %); – дорогие реагенты; – низкое извлечение Sc. – необходимость отделения шлака (Al_2O_3) от сплава.
	Восстановление ScF_3 или Na_3ScF_6 в расплаве $\text{KCl-NaCl-NaF-AlF}_3$ при 800-900°C на воздухе [288]	+ высокое содержание Sc в Al (5 мас. %); – дорогие реагенты; – накопление оксидов в расплаве.
Восстановление Sc_2O_3 алюминием	В расплаве $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$ при 800-1100°C в аргоне или $\text{NaF-AlF}_3\text{-KCl-NaCl}$ при 790-810°C на воздухе [289-291]	+ относительно дешевое сырье; + низкая температура; + высокое содержание Sc в Al (5 мас. %); – низкое извлечение Sc (до 80 %). – накопление оксидов в расплаве.
Электролиз расплавов	Электролиз расплава $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при 980-1000°C [273, 292-294]	+ дешевое сырье; – высокая температура; – необходимость поддержания высокой концентрации Sc_2O_3 в расплаве и высокой катодной плотности тока (2-3 А/см ²) для получения лигатуры AlSc ₂ ; – низкое извлечение Sc.
	Электролиз расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при 700-750°C [295, 296]	+ дешевое сырье; + низкая температура; – низкое содержание Sc в Al (1 мас. %); – низкое извлечение Sc.
	Электролиз расплавов, содержащих ScF_3 и ScCl_3 при 700-850°C [297-299]	– дорогие реагенты; – летучесть расплавов; – гигроскопичность расплавов.
Al-Si		
Прямое смешение	Загрузка кристаллического кремния на подину печи и заливка алюминия [300]	+ простота; + относительно дешевое сырье; – необходимость перемешивания сплава для достижения однородности по всей глубине металлической ванны; – невозпроизводимость свойств сплавов.

Алюминотермическое восстановление кварца	Получение силуминов путем введения кварца в жидкий алюминий [301]	+ снижение коэффициента линейного расширения; – предварительной обработкой шихтового кремния (дополнительная стадия); – высокие температуры.
Карботермическое восстановление Al_2O_3 и SiO_2	Карботермическое восстановление Al_2O_3 и SiO_2 при температуре до $2100^\circ C$ [302]	+ невысокая себестоимость продукции; – высокие температуры; – сложное аппаратное оформление.
Электролиз расплавов	Электролиз расплавов $NaF-AlF_3-Al_2O_3-SiO_2$ при $960-1000^\circ C$ [277-281, 303]	+ получение сплава заданного состава; + высокое содержание кремния в сплаве; – высокую температуру процесса ($950-1000^\circ C$); – термическая неустойчивость расплавов $NaF-AlF_3-Al_2O_3-SiO_2$.
Al-Zr		
Прямое смешение	Прессование брикетов Zr с Al (в соотношении 7:3) и растворение в Al при $1300^\circ C$ [1, 304, 305]	+ высокое содержание Zr в Al (до 70 мас. %); + высокое извлечение Zr (96-99 %); – многостадийность; – предполагает использование солевого флюса и накопление оксидов в нем.
Восстановление солей алюминием	В расплаве $NaCl-KCl-Na_3AlF_6$ с добавкой K_2ZrF_6 (Na_2ZrF_6) при $950^\circ C$ [306-308]	+ высокое содержание Zr в Al (6 мас. %); + высокое извлечение Zr (90-95 %); – относительно дорогие реагенты; – накопление оксидов в расплаве.
	В расплаве $NaCl-KCl-NaF-ZrCl_3$ при $800-900^\circ C$ в аргоне [309]	+ относительно высокое содержание Zr в Al (2 мас. %); – летучесть компонентов; – относительно дорогие реагенты; – накопление оксидов в расплаве.
	В расплаве $K_2ZrF_6-LiCl-CaF_2$ при $750-760^\circ C$ [310]	+ низкая температура; + высокое содержание Zr в Al (6 мас. %); + низкое извлечение Zr (85-95 %); – дорогие реагенты; – накопление оксидов в расплаве.
Восстановление оксида алюминием	Восстановление оксида в расплавах $NaCl-KCl-NaF$ и CaF_2-CaO при $900-1700^\circ C$ [311-314]	+ относительная простота способа; + дешевые реагенты; – высокая температура; – необходимость отделения шлака ($Al_2O_3-ZrO_2$) от сплава.
Электролиз расплавов	Электролиз расплава $Na_3AlF_6-ZrO_2$ при $980-1000^\circ C$ [273, 274, 315]	+ дешевое сырье; – высокая температура; – низкое извлечение Zr.
	Электролиз расплавов, содержащих $ZrCl_4$ [316-318]	– дорогие реагенты; – летучесть расплавов; – гигроскопичность расплавов.

4.1 Методики проведения экспериментов

Электрохимические измерения

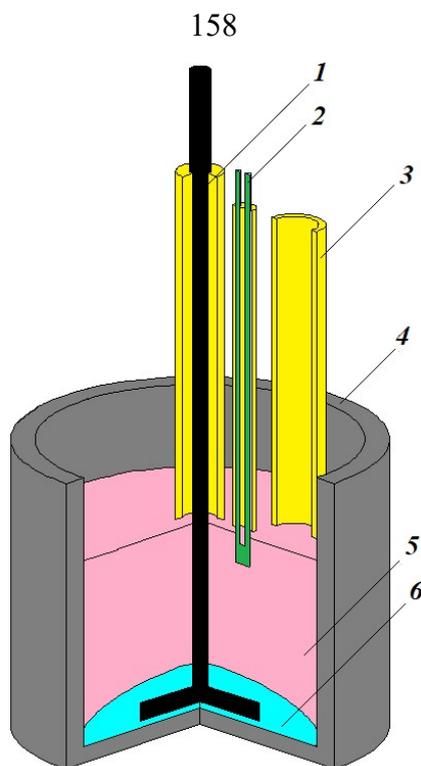
Получение точных результатов физико-химических измерений предполагает использование расплавов, максимально очищенных от остаточной влаги и оксидов. Для измерений все расплавы готовили по методике, описанной в пункте 1.4 настоящей работы и в работах [92-94]. После стабилизации значения температуры в предварительно очищенные расплавы добавляли оксиды: Al_2O_3 (производства ОАО «Ачинский глиноземный комбинат»); Sc_2O_3 (производства ОАО «Интермикс-Мет»); SiO_2 , ZrO_2 и V_2O_5 квалификации «ХЧ» (производства ОАО «Вектон»).

Электрохимические измерения проводили в ячейке из плотного графита на воздухе (см. рисунок 3.1) по описанной в пункте 3.2 методике. Для установления параметров электровосстановления ионов алюминия и ионов кремния, циркония, скандия и бора использовали базовый расплав KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ и 1.5) в который загружали оксид Al_2O_3 с оксидами SiO_2 , Sc_2O_3 , ZrO_2 и V_2O_5 в соответствии со значениями их растворимости.

Алюминотермическое восстановление оксидов

Изучение процесса алюминотермического восстановления Sc_2O_3 и ZrO_2 в оксидно-фторидных расплавах проводили в реакторах из графита на воздухе. В графитовый тигель реактора загружали предварительно приготовленный по вышеописанной методике 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 и ZrO_2 , 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 ускорения извлечения легирующего элемента. После синтеза расплав и алюминий сливали в разные изложницы. Температуру расплава измеряли термопарой S-типа с помощью термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, USA) и поддерживали постоянной ($\pm 2^\circ\text{C}$).

Отдельно в серии измерений было изучено влияние кратковременного электролиза расплава на извлечение легирующего элемента в алюминий. Для этого в расплав дополнительно погружали графитовый анод, а графитовая мешалка при этом выполняла функцию токоподвода к жидкометаллическому алюминию (см. рисунок 4.1).



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

Рисунок 4.1 – Схема реактора для алюминотермического синтеза лигатур Al-Sc

Элементный состав полученных сплавов и лигатур определяли спектральным методом с применением оптического эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США). Структуру и распределение легирующего элемента в лигатурах анализировали на сканирующем электронном микроскопе JMS-5900LV с микроанализатором INCA Energy 200 и энерго-дисперсионным микроанализатором INCA Wave 250 (JEOL, UK) (SEM и EDX анализы). Для этого из образцов лигатур изготавливали шлифы при помощи оборудования для пробоподготовки (Struers, Denmark). Распределение (равномерность) легирующего элемента было также оценено путем измерения микротвердости участков поверхности изготовленных шлифов при помощи микротвердомера DuraScan (EmcoTest, Austria).

4.2 Анализ данных о растворении оксидов в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Растворимость Al_2O_3

Величины растворимости Al_2O_3 в расплавах KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 в зависимости от температуры и катионного состава расплава приведены на рисунках 4.2 и 4.3.

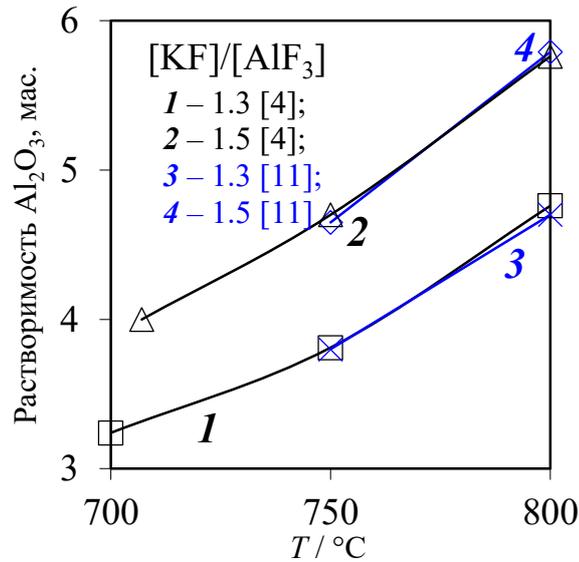


Рисунок 4.2 – Растворимость Al_2O_3 в расплавах $\text{KF}-\text{AlF}_3$ при мольном отношении $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$, равном 1.3 и 1.5 по данным работ [4, 11]

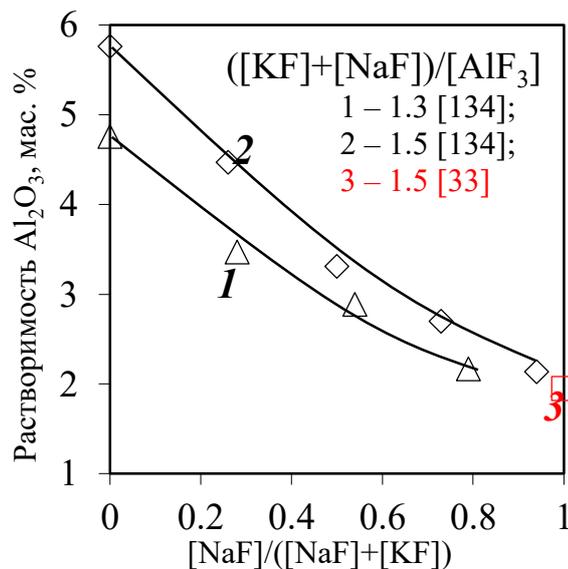


Рисунок 4.3 – Влияние доли NaF в расплавах $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3$ на растворимость Al_2O_3 при 800°C и отношении $([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3]$, равном 1.3 (1) и 1.5 (2, 3) [33, 134]

Согласно результатам работ разных авторов, растворимость Al_2O_3 в расплавах $\text{KF}-\text{AlF}_3$ увеличивается при повышении мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$. Так, для температуры 800°C повышение величины $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ с 1.3 до 1.5 приводит к увеличению растворимости Al_2O_3 с 4.76 до 5.76 мас. %, соответственно. Подобное влияние объясняется изменением константы равновесия между оксидно-фторидными комплексами в оксидно-фторидном расплаве (2.18). Частичная замена KF на NaF при прочих равных условиях снижает растворимость Al_2O_3 (см. рисунок 4.3), что связано с изменением ионного потенциала катионов второй

координационной сферы, оказывающего влияние на распределение энергии связей в анионном комплексе Al-O-F. Катионы натрия с более высоким значением ионного потенциала лучше связываются со фтором и алюминием, снижая вероятность и долю формирования комплексов Al-O-F с более высоким содержанием атомов кислорода. В работах [7, 120] отмечено снижение растворимости Al_2O_3 в исследуемых расплавах при замене $K \rightarrow Na \rightarrow Li$.

На рисунке 4.4 значения растворимости Al_2O_3 приведены в виде квази-бинарных фазовых диаграмм расплав- Al_2O_3 . Левая ветвь представляет собой линию первичной кристаллизации расплава, а правая – линию кристаллизации фазы Al_2O_3 . Понижение соотношений $[KF]/[AlF_3]$ и $[NaF]/[AlF_3]$, а также переход к расплаву $NaF-AlF_3$ приводят к значительному понижению растворимости Al_2O_3 . При этом, уже незначительное понижение $[KF]/[AlF_3]$ и $[NaF]/[AlF_3]$ (на 0.1-0.2) при одной концентрации Al_2O_3 в расплаве приводит к повышению температур кристаллизации на 50-100°C. Это хорошо проявляется на линии температуры кристаллизации Al_2O_3 .

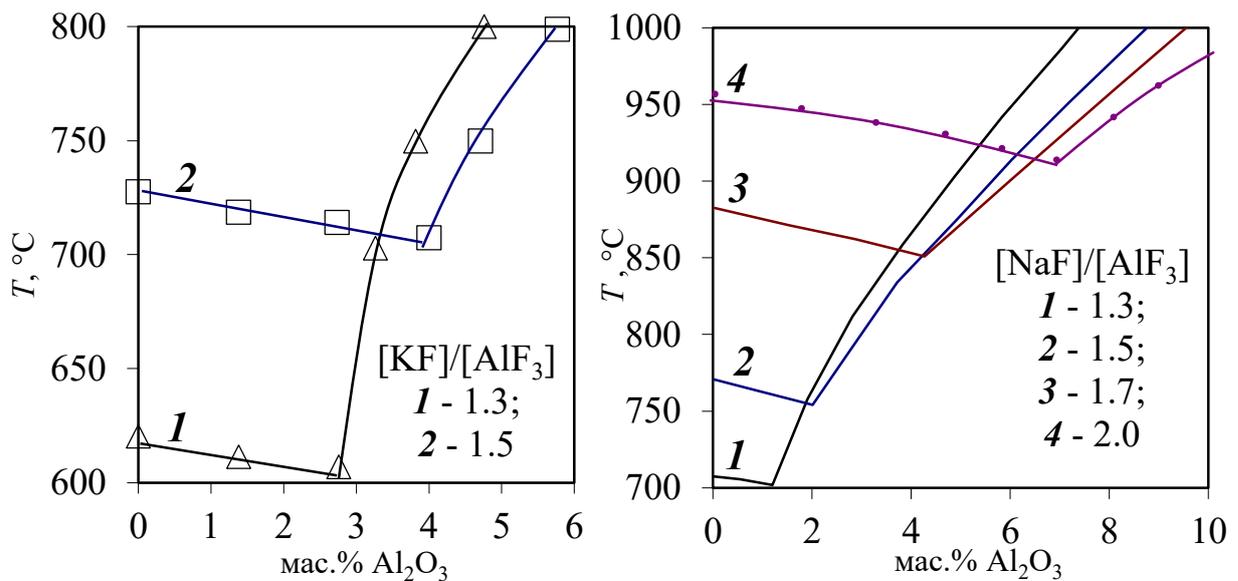


Рисунок 4.4 – Температуры ликвидуса систем $KF-AlF_3$ [133] и $NaF-AlF_3$ [120] в зависимости от соотношения $[MF]/[AlF_3]$ ($M = K, Na$) и содержания Al_2O_3

Скорость растворения Al_2O_3

На рисунке 4.5 сведены сравнительные величины скоростей растворения Al_2O_3 в расплавах на основе систем $KF-NaF-AlF_3$ в зависимости от содержания в них Al_2O_3 и температуры. Стоит отметить, что выбранный в работах [9, 183] метод позволяет лишь сопоставить скорости растворения Al_2O_3 различного фазового и гранулометрического состава в исследуемом расплаве, поскольку абсолютные значения в значительной степени зависят от характеристик используемого оксида и метода измерения. Тем не менее, можно сделать

достаточно точные выводы об относительном влиянии состава расплава и температуры на скорость растворения Al_2O_3 . По аналогии с величинами растворимости, скорость растворения Al_2O_3 снижается при уменьшении $([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3]$ и повышении доли NaF в расплаве.

На основании вышеприведенных данных можно сделать вывод, что с точки зрения растворимости и скорости растворения Al_2O_3 среди перспективных для получения алюминия и его лигатур предпочтительными являются оксидно-фторидные расплавы на основе системы $\text{KF}-\text{AlF}_3$.

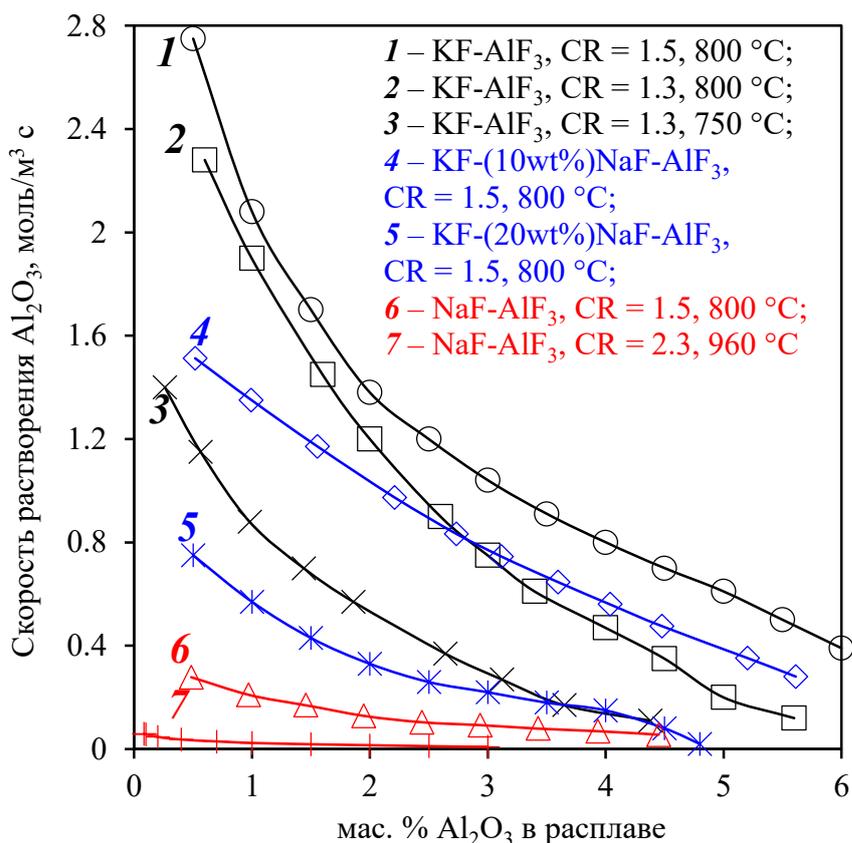


Рисунок 4.5 – Скорости растворения Al_2O_3 в расплавах $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ [9, 183] в зависимости от соотношения $\text{CR} = ([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3]$, температуры и содержания Al_2O_3

Растворимость и механизм растворения Sc_2O_3

Растворимость Sc_2O_3 в расплавах $\text{KF}-\text{AlF}_3$, $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ и $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3$ можно определить из температур ликвидуса данных систем с добавкой Sc_2O_3 (см. рисунок 4.6) [35, 36, 292]. При равном содержании NaF растворимость Sc_2O_3 выше в расплавах с $([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.5$. Введение в данный расплав до 2 мол. % Sc_2O_3 увеличивает температуру ликвидуса на $50\text{ }^\circ\text{C}$. Замена KF на NaF приводит к изменению вида диаграммы (см. рисунок 4.6): в области концентраций Sc_2O_3 до 1 мол.% температура ликвидуса системы $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$ практически не меняется, после чего повышается. Одной из причин этого может являться различие

температур плавления соединений Na_3ScF_6 (894°C [319]) и K_3ScF_6 (1170°C [320]), которые могут являться продуктами растворения Sc_2O_3 в расплавах KF-AlF_3 и NaF-AlF_3 , соответственно. Для сравнения на этом же рисунке приведены температуры ликвидуса расплава $\text{NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3] = 2.3$ [292].

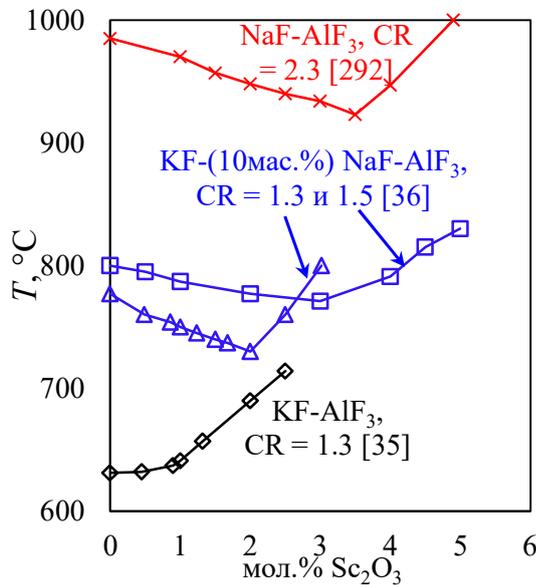


Рисунок 4.6 – Квазибинарные фазовые диаграммы систем с разным соотношением $\text{CR} = ([\text{KF}] + [\text{NaF}]) / [\text{AlF}_3]$ [35, 36, 292]

Близкие величины растворимости Sc_2O_3 и Al_2O_3 в расплаве NaF-AlF_3 указывают на то, что Al_2O_3 является одним из продуктов взаимодействия Sc_2O_3 с расплавом по реакциям, например:



В этом случае, растворимость Sc_2O_3 будет лимитироваться растворением Al_2O_3 в системах $\text{NaF-AlF}_3\text{-ScF}_3$ (Na_3ScF_6). На вероятность протекания реакции (4.2) указывают также величины стандартной энергии Гиббса ΔG , которые при $600\text{-}1000^\circ\text{C}$ составляют от -0.5 до -12.7 кДж [81]. Существуют и другие точки зрения относительно механизма растворения оксидов редкоземельных металлов во фторидных расплавах. Так, согласно [321] их растворение в расплавах Na_3AlF_6 и K_3AlF_6 сопровождается замещением алюминия редкоземельным металлом и образованием двойного оксида по реакциям, например:



В системах без AlF_3 растворение протекает с образованием оксидно-фторидных комплексов по реакции [322]:



В работе [323] сообщается, что растворимость оксидов редкоземельных металлов в расплавах типа Na_3AlF_6 гораздо выше, чем в NaF , и объясняют это преимущественным растворением по реакции:



которому дополнительно способствует взаимодействие оксида с образующимся фторидом редкоземельного металла.

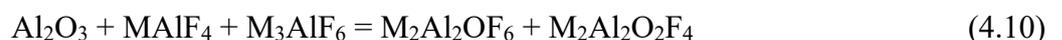
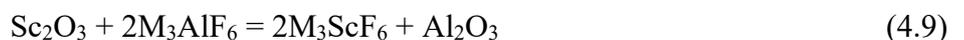
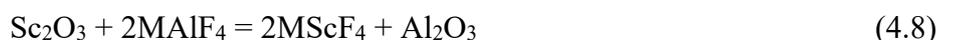
Согласно результатам рентгенофазового анализа при растворении Sc_2O_3 в расплавах $KF-NaF-AlF_3$ образуются соединения $KScF_4$, $NaScF_4$ и $ScAlO_3$ [324], в то время как на основании данных в работе [325] сделано предположение, что продуктами растворения Sc_2O_3 в расплавах $NaF-AlF_3$ являются анионы AlF_6^{3-} , $Al_2OF_6^{2-}$, ScF_6^{3-} и $Sc_2OF_2^{2-}$. Также было отмечено [324], что при увеличении доли AlF_3 растворимость Sc_2O_3 снижается, а добавки K_3AlF_6 первоначально приводят к увеличению растворимости Sc_2O_3 , однако по мере накопления K_3AlF_6 в расплаве растворимость Sc_2O_3 уменьшается.

По данным [36, 273] растворение Sc_2O_3 в расплаве $NaF-AlF_3$ идет по реакциям (4.1) и (4.2), при этом в расплавах с более высоким содержанием Sc_2O_3 возможно образование кислородсодержащих комплексов, например по реакции [273]:



Поскольку одним из продуктов растворения Sc_2O_3 в исследуемых расплавах является Al_2O_3 , то важным с научно-практической точки зрения представляется определение совместной растворимости данных оксидов, которое было выполнено независимыми методами в работах [36, 273, 292]. Из рисунка 4.7 видно, что результаты сильно расходятся. Согласно [273], суммарная растворимость Sc_2O_3 и Al_2O_3 в расплаве $NaF-AlF_3$ с $[NaF]/[AlF_3] = 2.3$ при 950 и 1000°C меньше суммарного значения их индивидуальных растворимостей, и лишь при 1050°C наблюдается линейная связь между величинами растворимости оксидов. Линейная связь между величинами растворимости Sc_2O_3 и Al_2O_3 в расплаве $NaF-AlF_3-CaF_2$ с $[NaF]/[AlF_3] = 2.3$ при 980°C отмечена и в работе [292]. По данным [36], суммарная растворимость Sc_2O_3 и Al_2O_3 в расплаве $NaF-AlF_3$ с $[NaF]/[AlF_3] = 2.3$ при 980°C примерно на 0.5 мол.% выше, чем измеренная в работе [292], что может быть связано с влиянием CaF_2 .

На основании приведенных данных можно предположить, что при растворении Sc_2O_3 в расплавах $MF-AlF_3$ ($M = Na, K$) первичными являются реакции типа:



с последующим взаимодействием:



Относительно высокие величины растворимости Sc_2O_3 в исследуемых расплавах указывают на высокую вероятность реакции (4.11), поскольку в противном случае реакции (4.8) и (4.9) приводили бы к снижению величины $([KF]+[NaF])/[AlF_3]$ и снижению растворимости оксидов.

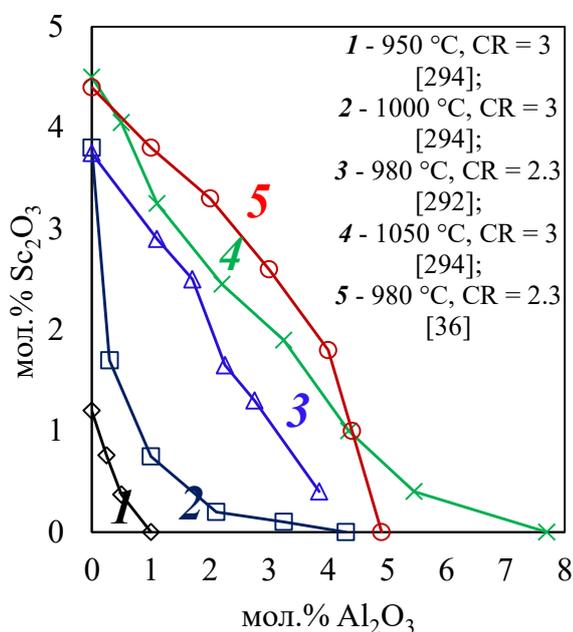


Рисунок 4.7 – Суммарная растворимость Sc_2O_3 и Al_2O_3 в расплавах $NaF-AlF_3$ с разным соотношением $CR = [NaF]/[AlF_3]$

Растворимость и механизм растворения ZrO_2

Зависимости температур ликвидуса систем $KF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3$ с $([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.3$ и 1.5 , а также систем $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$ от концентрации ZrO_2 приведены на рисунках 4.8 и 4.9 [326, 327]. Введение в расплав ZrO_2 повышает температуру ликвидуса обеих систем, при этом для расплавов с $([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.3$ это повышение более резкое. Из зависимостей следует, что растворимость ZrO_2 в расплавах $KF-AlF_3$ с $[KF]/[AlF_3]$ равным 1.3 и 1.5 мол/мол при $800^\circ C$ составляет 1.4 и 1.6 мол.%, соответственно. Частичная (20 мол.%) замена KF на NaF приводит к значительному увеличению температуры ликвидуса (до $80-110^\circ C$), что согласуется с имеющимися данными [99, 328]. На изотерме $800^\circ C$ видно, что замена 20 мол.% KF на NaF снижает растворимость ZrO_2 с 1.4 до 0.9 мол.%. Введение Al_2O_3 в расплавы $KF-AlF_3$ и $NaF-AlF_3$ ожидаемо снижает растворимость ZrO_2 в них [326, 329, 330]. На рисунке 4.8 приведено влияние Al_2O_3 на растворимость ZrO_2 в системе $KF-NaF-AlF_3$.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии также была исследована стабильность образующихся соединений циркония в расплавах $KF-AlF_3$ и

KF-NaF-AlF₃ с добавками ZrO₂ [326]. Обнаружены термические эффекты плавления соединений KAlF₄ и K₂NaAl₃F₁₂ при 542 и 596°C, соответственно [133, 255]. При этом незначительная потеря массы расплавов при нагреве до 800°C связана только с давлением паров KAlF₄, что указывает на отсутствие ZrF₄ в продуктах растворения ZrO₂ в исследуемых расплавах.

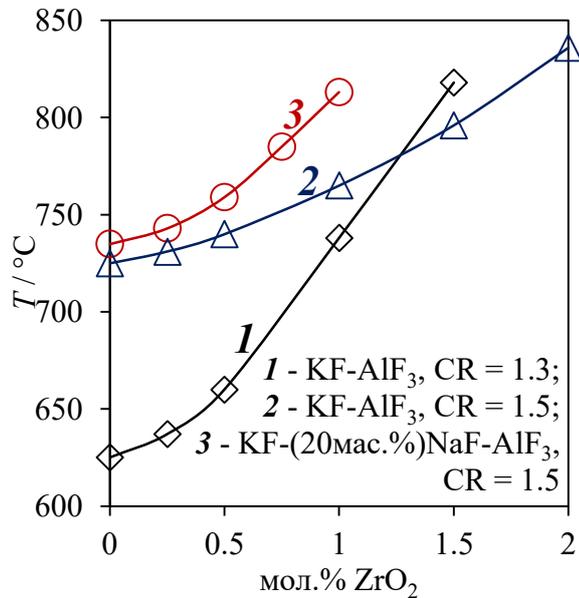


Рисунок 4.8 – Квазибинарные фазовые диаграммы систем KF-AlF₃-ZrO₂ и KF-NaF-AlF₃-ZrO₂ с разным соотношением $CR = ([KF]+[NaF])/[AlF_3]$ [326]

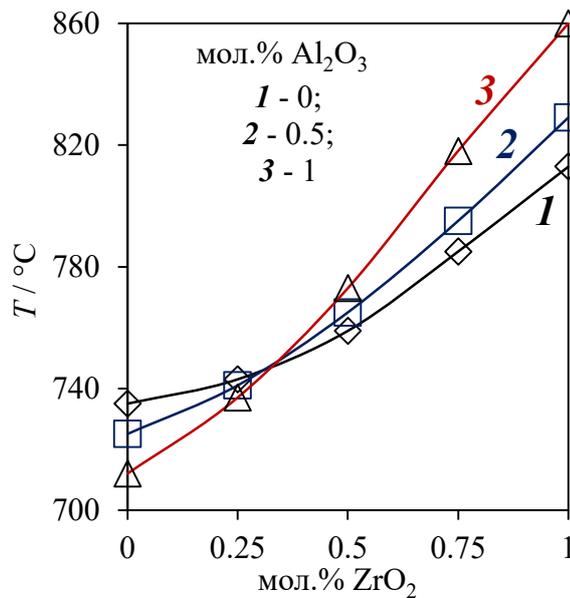


Рисунок 4.9 – Температуры ликвидуса системы KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃-ZrO₂ с $CR = ([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.3$ [326]

Для расширения представлений о механизме растворения ZrO_2 в расплавах $MF-AlF_3$ ($M = Li, Na, K$) методами рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света был определен состав закаленных образцов плавов $MF-AlF_3$ ($M = Li, Na, K$) с добавкой 1 мас.% ZrO_2 . Результаты приведены на рисунке 4.10.

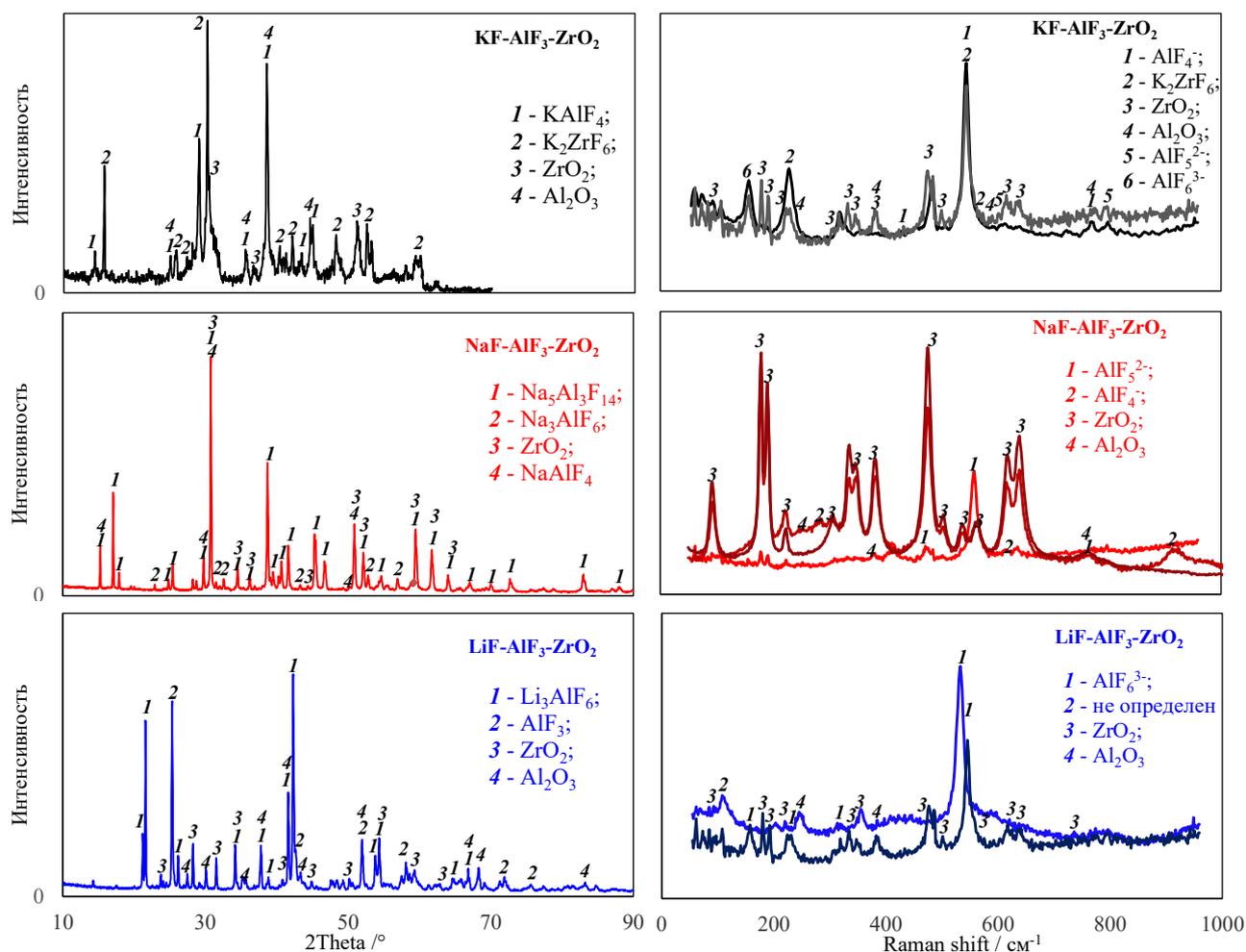
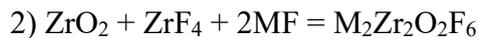
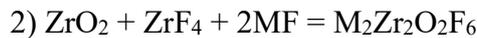
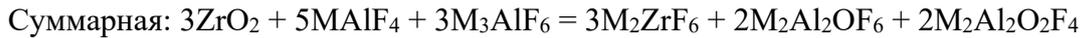


Рисунок 4.10 – Рентгенограммы и спектры комбинационного рассеяния света застывших образцов $KF-AlF_3$, $NaF-AlF_3$ и $LiF-AlF_3$ ($[MF]/[AlF_3] = 1.3$) с добавкой 1 мас.% ZrO_2 [150]

На основании рентгенофазового и спектрального анализа застывших плавов можно предположить, что ZrO_2 растворяется в системах $KF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3$ с образованием K_2ZrF_6 и Al_2O_3 , в то время как в системах $NaF-AlF_3$ и $LiF-AlF_3$ фторцирконаты соответствующих щелочных металлов не были обнаружены [314, 327]. С другой стороны, в работах [314, 331] на основании результатов изучения электропроводности и изотермического насыщения расплавов сделано предположение, что растворение ZrO_2 в системах на основе $NaF-AlF_3$ широкого диапазона составов сопровождается образованием комплексных анионов типа $ZrOF_5^{3-}$. При этом растворимость ZrO_2 в расплаве $NaF-AlF_3$ с $[NaF]/[AlF_3] = 2.6$ при $980^\circ C$

достигает 5.5 мас.%. Как и в случае с растворением Sc_2O_3 наблюдается различие в механизмах растворения оксида ZrO_2 в расплавах KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 .

Из анализа имеющихся и полученных экспериментальных данных предложено, что в зависимости от катионного состава, концентрации оксида в расплаве и стойкости соответствующих фторцирконатов взаимодействие ZrO_2 с расплавами MF-AlF_3 ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$) может сопровождаться образованием промежуточных соединений Al_2O_3 и ZrF_4 , которые растворяются во фторидных расплавах с образованием комплексных анионов Al-O-F и Zr-O-F например, по следующим схемам:



Известно, что система KF-AlF_3 характеризуется наибольшей растворимостью Al_2O_3 при прочих равных условиях [7], а K_2ZrF_6 – наибольшей растворимостью в расплавах LiF-NaF-KF по экспериментальным и расчетным данным [332-334]. Это способствует растворению ZrO_2 в расплавах KF-AlF_3 преимущественно по реакции (4.12). Для систем же LiF-AlF_3 и NaF-AlF_3 более характерны реакции (4.13) и (4.14).

Наблюдаемые результаты согласуются с расчетами энергии связей в анионах, образующихся в системах $\text{MF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [150, 334]. Согласно расчетам, цирконийсодержащие оксидно-фторидные анионы циркония обладают меньшей стабильностью в сравнении с алюминийсодержащими, причем замена катионов второй координационной сферы в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$ приводит к повышению энергии связей в анионах.

Растворимость и механизм растворения V_2O_3

На рисунке 4.11 представлены зависимости температур ликвидуса систем KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 с добавками V_2O_3 , измеренные в работах [34, 35]. Для всех исследованных систем добавка V_2O_3 повышает температуру ликвидуса на 20-50°C, при этом максимум ее наблюдается при 3 мол.%. Из рисунка 4.12 следует, что растворимость Al_2O_3 в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-V}_2\text{O}_3$ при температурах до 750°C выше, чем в расплаве KF-AlF_3 . Частичная замена KF на

NaF повышает температуру ликвидуса систем и снижает растворимость B_2O_3 , меняя также вид зависимости температуры ликвидуса.

Продукты растворения B_2O_3 в расплавах $KF-NaF-AlF_3$ были определены при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света в работе [34]. Спектры образцов застывших плавов систем $KF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3$ с добавками B_2O_3 и Al_2O_3 приведены на рисунке 4.13. Линии 228, 325 и 545 cm^{-1} на спектре $KF-AlF_3$ соответствует симметричным колебаниям аниона AlF_6^{3-} . При введении в расплавы B_2O_3 на спектрах появляется близкая к линии B_2O_3 790 cm^{-1} , которую можно отнести к колебаниям группы B-O-F. Добавление Al_2O_3 к системе $KF-NaF-AlF_3-B_2O_3$ приводит к относительному увеличению интенсивности полосы 790 cm^{-1} и появлению новых полос 373, 410, 465 и 595 cm^{-1} , характерных для анионов типа Al-O-F.

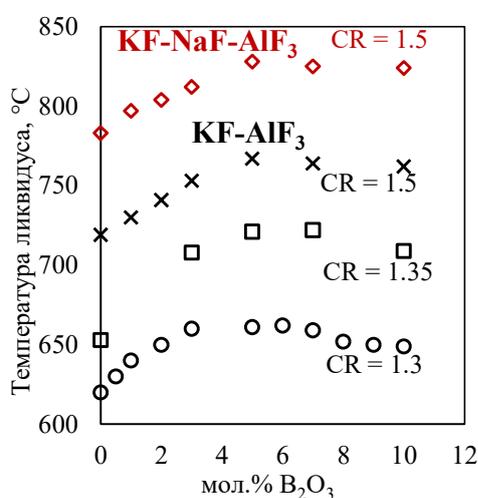


Рисунок 4.11 – Температуры ликвидуса систем $KF-AlF_3-B_2O_3$ и $KF-NaF-AlF_3-B_2O_3$ с разным соотношением $CR = ([KF]+[NaF])/[AlF_3]$ [34]

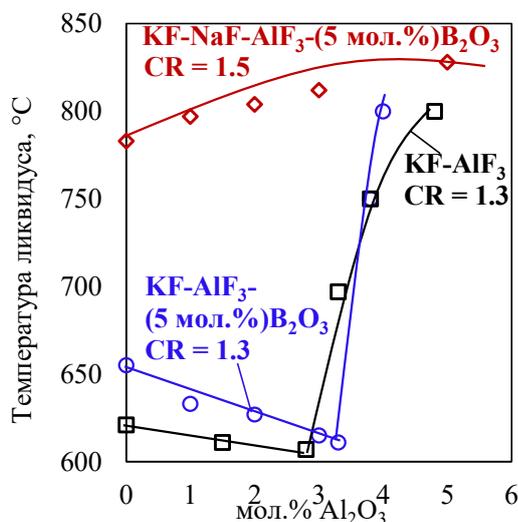


Рисунок 4.12 – Температуры ликвидуса систем $KF-AlF_3-Al_2O_3-B_2O_3$ и $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3-B_2O_3$ с разным соотношением $CR = ([KF]+[NaF])/[AlF_3]$ [34]

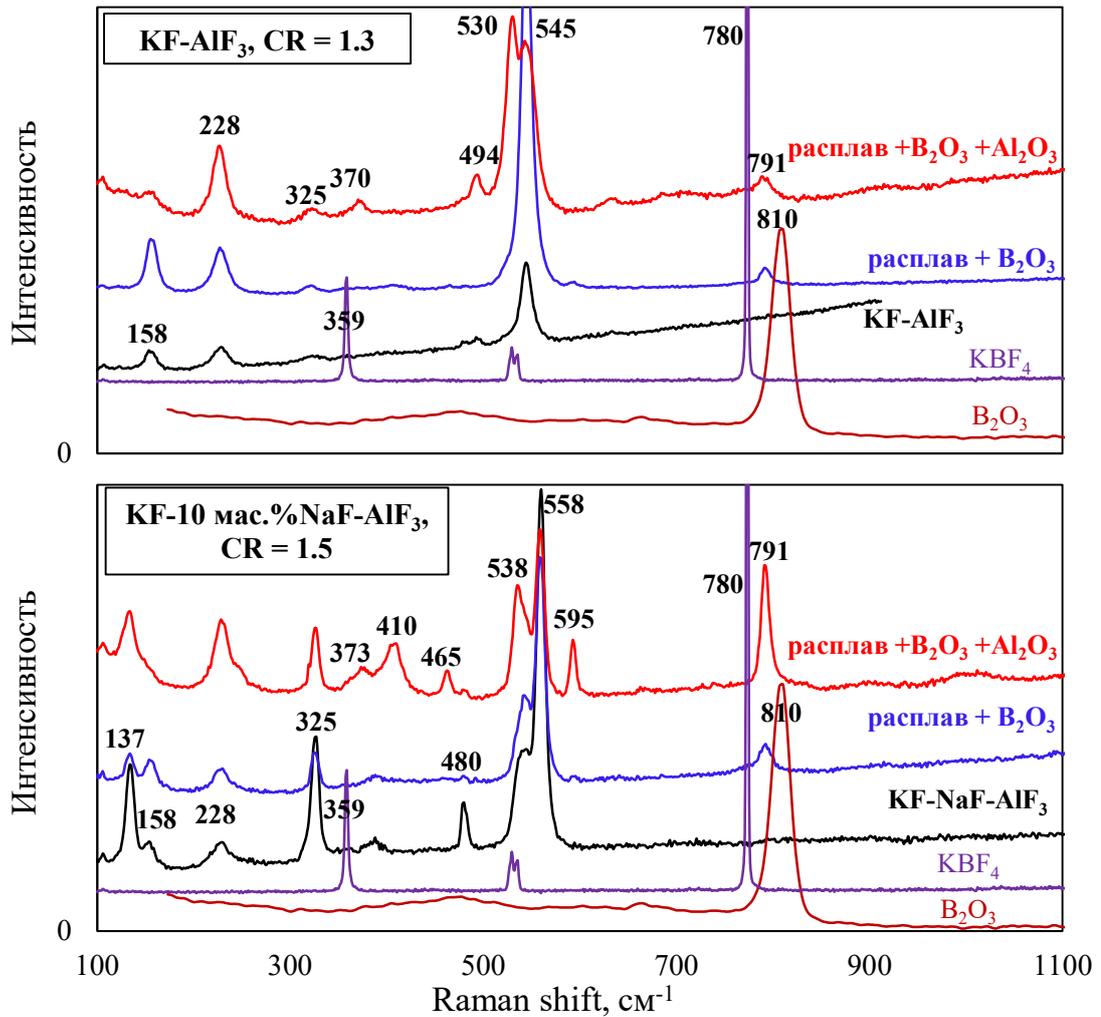
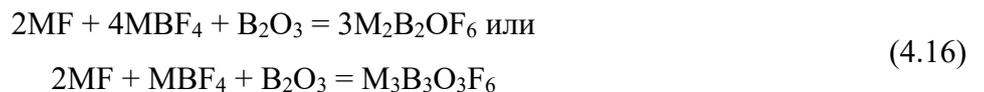


Рисунок 4.13 – Спектры комбинационного рассеяния света застывших плавленых систем KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 с разным соотношением $CR = ([\text{KF}] + [\text{NaF}]) / [\text{AlF}_3]$ и добавками 10 мас.% B_2O_3 и 5 мас.% Al_2O_3 [34]

На основании приведенных данных в работе [34] предложена схема растворения B_2O_3 в исследуемых расплавах, включающая первичное образование фторбората щелочного металла и Al_2O_3 .

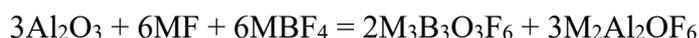


Последний растворяется в исследуемом расплаве с образованием оксидно-фторидных комплексов [7], например, по реакции (4.10). Параллельно могут протекать реакции:



обеспечивающие повышение содержания B_2O_3 в расплаве при сохранении или некотором понижении температуры ликвидуса расплава (см. рисунок 4.11). В свою очередь Al_2O_3 может также вступать в реакции, например [34]:





Существенное различие равновесных величин растворимости и поведения B_2O_3 при растворении в расплавах с разным катионным составом можно объяснить наличием реакций [34]:

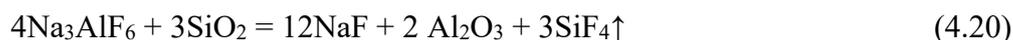


кинетика которых будет определяться, в том числе, природой (ионным моментом) щелочного катиона.

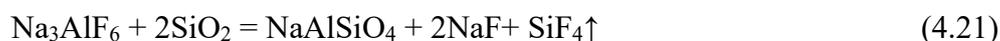
Так, KBF_4 больше NaBF_4 склонен к разложению по реакции (4.18) [335], что приведет к смещению равновесия реакции (4.15) вправо. Значительное давление паров KBF_4 над расплавом KF-AlF_3 было отмечено в работе [335]. В этом случае будет казаться, что растворимость B_2O_3 выше растворимости Al_2O_3 в расплавах KF-AlF_3 (см. рисунок 4.11), хотя часть бора покидает расплав в виде BF_3 . С другой стороны, при растворении B_2O_3 в расплавах MF-AlF_3 вероятно образование соединений типа $\text{M}_2\text{B}_4\text{O}_7$ по реакции (4.19) [273, 336], которое приведет к понижению мольного отношения $([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3]$ расплава и сдвигу равновесий реакций (4.15)-(4.17) влево, понижая растворимость оксидов. Однако кинетика реакций (4.15)-(4.19) в исследуемых расплавах при температурах 700-800°C практически не исследована.

Растворимость и механизм растворения SiO_2

Согласно [277, 278] растворение SiO_2 в расплаве NaF-AlF_3 при 1000°C интенсивно протекает с выделением SiF_4 :



При этом в застывшем плаве соли был обнаружен NaAlSiO_4 , образующийся по реакциям:



Согласно приведенной в работе [277] бинарной фазовой диаграмме системы Na_3AlF_6 - NaAlSiO_4 растворение SiO_2 при температуре выше 1000°C не ограничено.

На основании результатов работ по изучению растворения SiO_2 во фторидных и хлоридных расплавах при более низких температурах [337-342] можно предположить, что схема растворения в них практически идентична, за исключением того, что скорость реакций (4.20)-(4.22) замедляется. В таблице 4.2 приведены суммарные реакции растворения SiO_2 в расплавах KF-AlF_3 и NaF-AlF_3 и оценка их термодинамической вероятности [337]. При этом экспериментально и при помощи молекулярно-динамического моделирования показано, что в зависимости от температуры, заданного содержания SiO_2 и времени его контакта со

фторидным расплавом происходит изменение состава комплексов Si-O-F с постепенным формированием ионной группировки SiO_4^{4-} [338-342]. В работе [338] при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света показано, что в ходе взаимодействия SiO_2 с расплавом $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ происходит постепенное замещение связи Si-O связью Si-F, сопровождаемое образованием силикатных анионов, кремнийсодержащих оксидно-фторидных анионов и газообразного SiF_4 .

Таблица 4.2 – Стандартные значения энергии Гиббса реакций растворения SiO_2 в расплавах KF-AlF_3 и NaF-AlF_3 при 750 и 960°C [81]

Реакция	ΔG , кДж		№
	750°C	960°C	
$\text{SiO}_2 + \text{KF} + \text{AlF}_3 = \text{KAlO}_2 + \text{SiF}_4\uparrow$	56.99	25.56	(4.23)
$3\text{SiO}_2 + 4\text{AlF}_3 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiF}_4\uparrow$	40.63	-56.03	(4.24)
$2\text{SiO}_2 + \text{KF} + \text{AlF}_3 = \text{KAlSiO}_4 + \text{SiF}_4\uparrow$	-20.44	-48.10	(4.25)
$2\text{SiO}_2 + \text{NaF} + \text{AlF}_3 = \text{NaAlSiO}_4 + \text{SiF}_4\uparrow$	-1.48	-37.07	(4.26)

Из вышеприведенных результатов следует, что составы и, как следствие, физико-химические свойства исследуемых расплавов MF-AlF_3 могут значительно меняться при добавлении в них оксидов. В частности, системы $\text{MF-AlF}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{MF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ характеризуются потерями легирующего компонента в виде летучих соединений SiF_4 и BF_3 , а также образованием оксидных соединений типа $\text{M}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и MAlSiO_4 . С другой стороны, в системах $\text{MF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{MF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ могут образовываться соединения типа M_3ScF_6 , MScF_4 и M_2ZrF_6 , поведение которых в исследуемых расплавах также не изучено. Стоит отметить, что добавки оксидов к системам MF-AlF_3 приводят к изменению мольного отношения $([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3]$ исследуемых расплавов.

Следовательно, в практическом плане для поддержания стабильности процессов получения лигатур алюминия в условиях электролиза расплавов MF-AlF_3 следует подбирать соответствующее содержание и скорость подгрузки оксида легирующего элемента, а также вводить в расплав соответствующие корректирующие добавки фторидов.

Данные по величинам растворимости оксидов Al_2O_3 , Sc_2O_3 , ZrO_2 , B_2O_3 и SiO_2 сведены в таблицу 4.3.

Таблица 4.3 – Растворимость (мол.%) Al_2O_3 , Sc_2O_3 , ZrO_2 , B_2O_3 и SiO_2 в расплавах KF-NaF-AlF_3

Расплав (мол. %)	CR	t, °C	Al_2O_3	Sc_2O_3	ZrO_2	B_2O_3	SiO_2
NaF-AlF_3	2.3	980	5.0 [4]	4.5 [273, 275]	2.5 [314]		Не ограничена [277]
NaF-AlF_3	2.1	950	4.3 [120, 132]	3.8 [36]			Не ограничена [277]
KF-(30)NaF-AlF_3	2.1	940	4.5 [134]	3.9 [36]			
KF-(30)NaF-AlF_3	1.5	750	2.8 [134]	2.0 [36]			
KF-(20)NaF-AlF_3	1.5	750	-	-	0.4 [326]		
KF-(10)NaF-AlF_3	1.5	820	4.5 [134]	4.5 [36]		>5 [34]	
KF-(10)NaF-AlF_3	1.3	800	3.4 [134]	2.8 [36]			
KF-AlF_3	1.5	750	4.7 [7, 134]	2.5 [36]	0.85 [326]	3 [34]	
KF-AlF_3	1.3	700	3.3 [7, 133]	-	0.8 [326]	>12 [34]	
KF-AlF_3	1.3	715	3.5 [7, 133]	2.5 [36]	0.95 [326]		
KF-AlF_3	1.3	750	4.5 [7, 133]	2.7 [36]	1.3 [326]	>12 [34]	Не ограничена [337]

$$CR = ([\text{KF}] + [\text{NaF}]) / [\text{AlF}_3]$$

4.3 Кинетика электровосстановления алюминия и легирующего элемента из расплава KF-AlF_3

Наряду с данными о растворимости и поведении оксидов при их растворении необходимыми являются данные о кинетике электровосстановления алюминия и легирующего элемента из легкоплавких оксидно-фторидных расплавов для производства сплавов и лигатур алюминия из оксидного сырья.

Особенность получения алюминиевых сплавов и лигатур при электролизе оксидно-фторидных расплавов заключается в том, что при использовании жидкометаллического алюминиевого катода в расплаве одним из механизмов перехода в алюминий легирующего элемента из оксидов является алюминотермическое восстановление [273]. Схема этого процесса приведена на рисунке 4.14: растворенные кислородсодержащие ионы легирующего элемента подводятся из объема расплава к алюминию, где протекает алюминотермическая реакция. Продуктами такой реакции будут легирующий элемент (Me) либо его интерметаллидное соединение с алюминием (Al_2Me), а также Al_2O_3 . Максимально возможное извлечение легирующего элемента из оксида, а также возможность непрерывного получения лигатуры будет обеспечиваться за счет отвода продуктов от фронта алюминотермической

реакции (см. рисунок 4.14), движущей силой которого является разность концентраций продуктов реакции в зоне реакции и объемах алюминия и электролита.

Одним из наилучших вариантов поддержания максимальной разности концентраций Al_2O_3 между зоной реакции и объемом расплава является электролитическое разложение оксида, поэтому важным с научно-практической точки зрения представлялось исследование катодного процесса в расплаве на основе системы KF-AlF_3 , в том числе, в присутствии оксидов легирующих элементов.

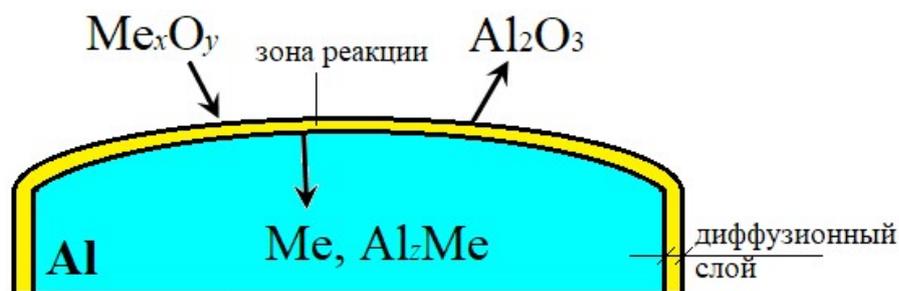


Рисунок 4.14 – Схема алюминотермического восстановления оксидов

4.3.1 Термодинамическая оценка напряжения разложения оксидов

В таблице 4.4 приведены результаты термодинамической оценки напряжения разложения оксидов при электролизе расплавов KF-AlF_3 в области температур $700\text{-}800^\circ\text{C}$ для случаев использования углеродного и кислородвыделяющего анода [81].

Таблица 4.4 – Термодинамические значения напряжений разложения оксидов [81]

Реакция	$t, ^\circ\text{C}$			№
	700	750	800	
$\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{C} = 2\text{B} + \text{CO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	0.744	0.718	0.692	(4.27)
$\text{SiO}_2 + 3/2\text{C} = \text{Si} + \text{CO}_{(\text{r})} + 1/2\text{CO}_{2(\text{r})}$	0.879	0.845	0.811	(4.28)
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{C} = 2\text{Al} + \text{CO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	1.341	1.304	1.268	(4.29)
$\text{ZrO}_2 + 3/2\text{C} = \text{Zr} + \text{CO}_{(\text{r})} + 1/2\text{CO}_{2(\text{r})}$	1.344	1.309	1.273	(4.30)
$\text{Sc}_2\text{O}_3 + 2\text{C} = 2\text{Sc} + \text{CO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	1.775	1.742	1.710	(4.31)
$\text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{B} + 3/2\text{O}_{2(\text{r})}$	1.770	1.751	1.733	(4.32)
$\text{SiO}_2 = \text{Si} + \text{O}_{2(\text{r})}$	1.904	1.882	1.859	(4.33)
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al} + 3/2\text{O}_{2(\text{r})}$	2.366	2.338	2.309	(4.34)
$\text{ZrO}_2 = \text{Zr} + \text{O}_{2(\text{r})}$	2.370	2.346	2.322	(4.35)
$\text{Sc}_2\text{O}_3 = 2\text{Sc} + 3/2\text{O}_{2(\text{r})}$	2.800	2.775	2.751	(4.36)

Из представленных величин следует ожидать, что бор- и кремнийсодержащие ионы будут разряжаться при потенциалах на 0.35-0.50 В положительнее потенциала электровосстановления ионов алюминия, скандийсодержащие ионы – при потенциале на 0.45 В отрицательнее потенциала электровосстановления ионов алюминия, цирконийсодержащие ионы – при потенциале, близком к потенциалу электровосстановления ионов алюминия. Фактически же потенциалы электровосстановления ионов алюминия и легирующего элемента будут определяться материалом катода, природой легирующего элемента, формой существования легирующего элемента в расплаве и рядом других факторов.

4.3.2 Электровосстановление алюминия из расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃

Подробное изучение закономерностей электровосстановления алюминия из расплавов на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃ приведено в главе 3 настоящей работы. Кратко можно отметить, что электровосстановление ионов алюминия начинается при потенциалах отрицательнее -0.1 В относительно потенциала алюминиевого электрода [53] с формированием катодного пика в области потенциалов от -0.4 до -0.5 В (см. рисунок 3.31). При дальнейшем сдвиге потенциала катода в отрицательную область потенциалов катодный ток сохраняется вплоть до начала выделения калия. На стационарных поляризационных зависимостях при этом наблюдается рост катодной плотности тока электровосстановления алюминия в области потенциалов от -0.3 до -0.5 В в зависимости состава расплава и условий эксперимента, после чего в результате частичного экранирования катода твердой оксидно-солевой смесью формируется тенденция выхода значений катодной плотности тока на предельное значение, которое составило 0.3-0.5 А/см² в зависимости от состава и температуры расплава (см. рисунок 3.3).

Как отмечалось выше, при добавлении оксида легирующего элемента состав электроактивных ионов в исследуемых расплавах усложняется. Так, наряду с появлением алюминийсодержащих оксидно-фторидных ионов (например, Al₂O₂F₄²⁻ и Al₂OF₆²⁻) при растворении Sc₂O₃ и ZrO₂ в расплавах могут появляться комплексные ионы Sc-O-F и Zr-O-F, а также фторцирконаты и фторскандаты, а в случае растворения SiO₂ и B₂O₃ - вместе с алюминийсодержащими оксидно-фторидными ионами появятся силикатные и боратные ионы переменного состава. В обоих случаях неизвестно, как изменение состава электроактивных ионов повлияет на кинетику и закономерности электровосстановления алюминия и легирующего элемента.

Ниже приведены результаты изучения кинетики катодного процесса в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ с добавками Sc₂O₃, ZrO₂, B₂O₃ и SiO₂.

4.3.3 Катодные процессы в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$

На рисунках 4.15 и 4.16 приведены стационарные поляризационные зависимости и вольтамперограммы, характеризующие кинетику электровосстановления алюминия и скандия на вольфрамовом катоде из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$) с концентрацией 0.1 мас.% Al_2O_3 и добавками 3.5 и 5.7 мас.% Sc_2O_3 при температуре 800°C .

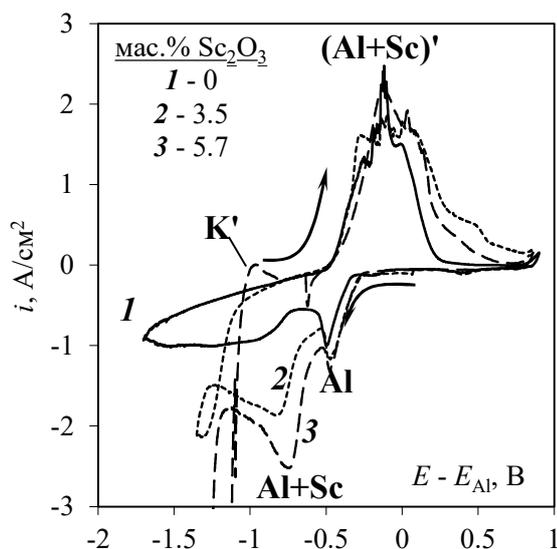


Рисунок 4.15 – Вольтамперограммы на вольфраме в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$) с концентрацией 0.1 мас.% Al_2O_3 при 800°C и разным содержанием Sc_2O_3 .

Скорость развертки потенциала 0.1 В/с

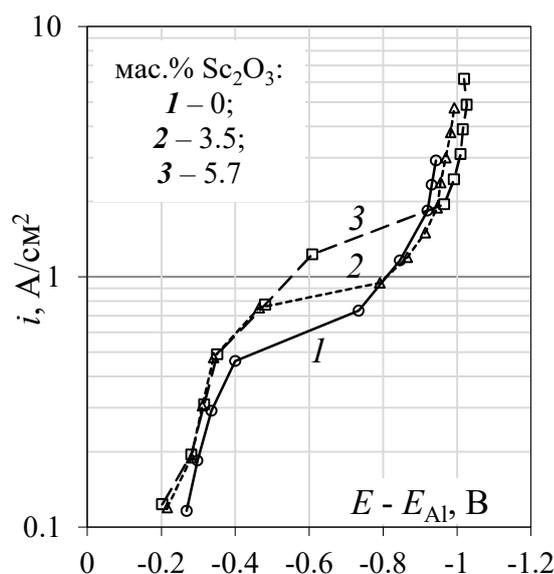


Рисунок 4.16 – Стационарные поляризационные зависимости на вольфраме в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$) с концентрацией 0.1 мас.% Al_2O_3 и разным содержанием Sc_2O_3 при 800°C

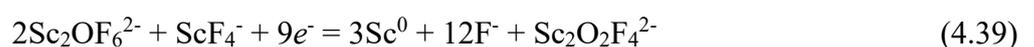
Из представленных вольтамперных зависимостей видно, что введение Sc_2O_3 в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к появлению дополнительного пика **Al+Sc** электровосстановления ионов скандия на фоне волны электровосстановления ионов алюминия в области потенциалов от -0.55 до -0.75 В относительно потенциала алюминиевого электрода [53]. При развертке потенциала в анодную сторону аналогично наблюдается пик растворения скандия и алюминия (**Al+Sc**)' сложной формы. Из приведенных вольтамперограмм можно также отметить, что выделение калия (волна **K**) из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой Sc_2O_3 происходит при более положительных потенциалах (около -1.1 В), чем из расплавов без Sc_2O_3 . Вероятнее всего это связано с деполяризацией, связанной с образованием в системе K-Sc с интерметаллидных соединений калия со скандием [54, 344].

В условиях стационарной поляризации добавление 5.7 мас.% Sc_2O_3 в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к повышению катодной плотности тока электровосстановления алюминия и скандия (см. рисунок 4.16) примерно с 0.45 до 0.81 А/см², при этом электровосстановление ионов калия начинает проявляться при потенциале отрицательнее -0.95 В, и дальше не меняется. Принимая во внимание ранее изложенные представления о механизме катодного процесса в исследуемых расплавах (см. главу 3), согласно которым в ходе электролиза расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит частичное экранирование поверхности катода, значительное повышение катодных токов на вольт-амперных зависимостях (см. рисунки 4.15 и 4.16) можно объяснить появлением и ростом на катоде твердых зародышей катодного осадка (например, Al_3Sc или Sc), что приведет к увеличению фактической рабочей поверхности катода. Это подтверждается появлением нуклеационной петли на вольтамперограммах [94, 218, 345-348] (см. рисунок 4.15) при добавлении Sc_2O_3 в расплав.

С учетом особенностей механизма катодного процесса в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и данных о его составе при растворении в нем Sc_2O_3 (реакции (4.8)-(4.11)), схему катодного процесса в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ можно изобразить следующим образом. Первичным представляется электровосстановление алюминийсодержащих ионов по реакциям (3.15) и (3.16), после чего, при смещении потенциала катода в область значений отрицательнее -0.4 В относительно потенциала алюминиевого электрода сравнения, происходит электровосстановление скандийсодержащих электроактивных ионов по реакции:



При этом, в присутствии в прикатодном слое алюминийсодержащих ионов и с учетом меньших значений энергии связи в оксидно-фторидных ионов $\text{Sc}_2\text{OF}_6^{2-}$, наиболее вероятной можно считать реакцию (4.37). Маловероятными представляются реакции





поскольку концентрация алюминийсодержащих электроактивных ионов в расплаве на порядок больше концентрации скандийсодержащих ионов, а потенциал электровосстановления скандия – на 0.44 В отрицательнее потенциала электровосстановления алюминия [81].

В предыдущей главе было отмечено, что частичная замена KF на NaF приводит к снижению катодного перенапряжения, повышению катодного тока электровосстановления алюминия и снижению вероятности совместного с алюминием электровосстановления калия. Поэтому интерес представляет влияние добавки NaF на кинетику электровосстановления алюминия и скандия из расплава KF-AlF₃-Al₂O₃-Sc₂O₃. На рисунке 4.17 приведены вольтамперограммы, полученные на вольфраме в насыщенных по Sc₂O₃ расплавах KF-AlF₃-Sc₂O₃ и KF-(10 мас. %)NaF-AlF₃-Sc₂O₃ ($([\text{KF}] + [\text{NaF}]) / [\text{AlF}_3] = 1.5$) при скоростях развертки потенциала 0.1 и 1.0 В/с. При частичной замене KF на NaF токи пика электровосстановления ионов алюминия снижаются, а токи пика совместного электровосстановления ионов алюминия и скандия **AlSc** при потенциале -0.7 В сохраняются.

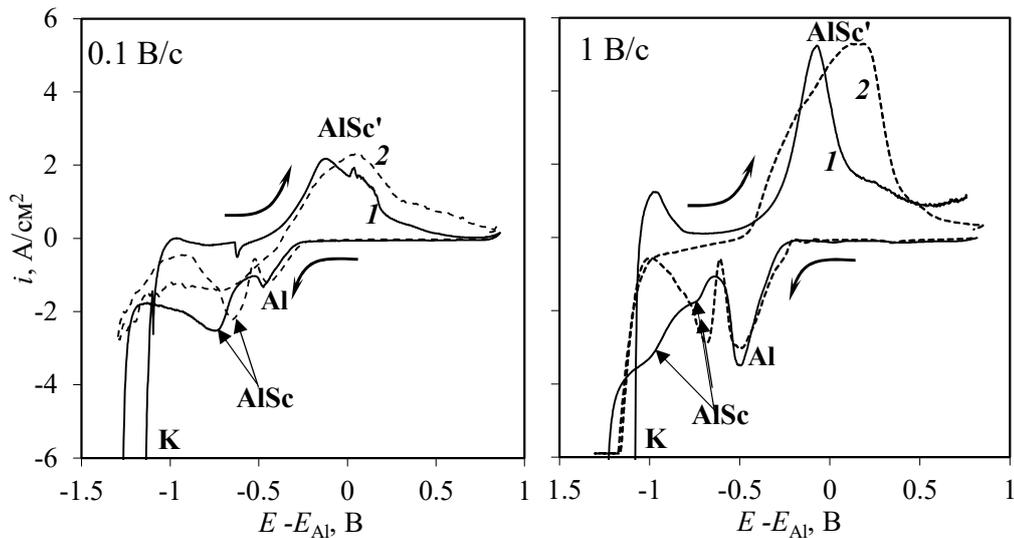


Рисунок 4.17 – Вольтамперограммы на вольфраме в насыщенных по Sc₂O₃ расплавах KF-AlF₃-Sc₂O₃ (1) и KF-(10 мас. %)NaF-AlF₃-Sc₂O₃ (2) с $([\text{KF}] + [\text{NaF}]) / [\text{AlF}_3] = 1.5$ при 800°C и скорости развертки потенциала 0.1 и 1 В/с

При повышении скорости развертки потенциала до 1 В/с на вольтамперограмме для расплава без добавки NaF вместо четкого пика при -0.7 В появляются две волны **AlSc** в области потенциалов -0.7 и -0.9 В. Это может быть связано как с образованием интерметаллидных соединений Al-Sc разного состава, так и образованием интерметаллидного соединения K-Sc [54]. Частичная замена KF на NaF (уменьшение мольной доли KF в расплаве с 0.6 до 0.44)

приводит к исчезновению волны при -0.9 В и появлению четкого пика совместного электровосстановления ионов алюминия и скандия **AlSc** при потенциале -0.7 В относительно алюминиевого электрода [53].

В стационарном режиме процесса частичная замена KF на NaF в размере 10 мас.% NaF в расплаве KF-AlF₃ ($[KF]/[AlF_3] = 1.5$) при 800°C приводит к уменьшению катодного перенапряжения и увеличению плотности тока электровосстановления ионов алюминия и скандия с 1.23 до 1.31 А/см² (см. рисунок 4.18).

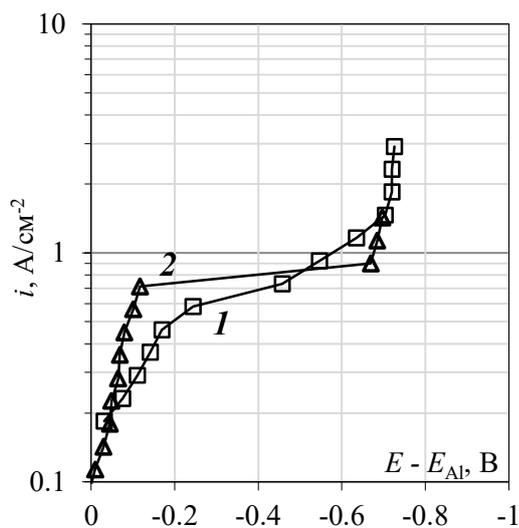


Рисунок 4.18 – Стационарные поляризационные зависимости на вольфраме в насыщенных по Sc₂O₃ расплавах KF-AlF₃-Sc₂O₃ (1) и KF-(10 мас. %)NaF-AlF₃-Sc₂O₃ (2) с $([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.5$ при 800°C

4.3.4 Катодные процессы в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃-ZrO₂

На рисунках 4.19, 4.20 и 4.21 приведены поляризационные зависимости, характеризующие кинетику электровосстановления ионов алюминия и циркония из расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃-ZrO₂ [349-352]. На рисунке 4.19 приведены вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃ ($[KF]/[AlF_3] = 1.3$) с добавкой 1 мас.% ZrO₂ и без нее при температуре 750°C . Пик электровосстановления алюминия **Al** наблюдается при потенциале около -1.7 В относительно потенциала газового CO/CO₂ электрода [86]. При введении ZrO₂ в расплав KF-AlF₃-(0.5 мас.%)Al₂O₃ на катодной ветви вольтамперограмм появляется дополнительный пик **Zr** при потенциале около -1.55 В. При равной термодинамической вероятности (см. таблицу 4.4) электролитического разложения оксидов Al₂O₃ и ZrO₂ в исследуемой системе, электровосстановление циркония при более

положительном потенциале можно объяснить меньшей стойкостью цирконийсодержащих анионов в сравнении с алюминийсодержащими [150, 334].

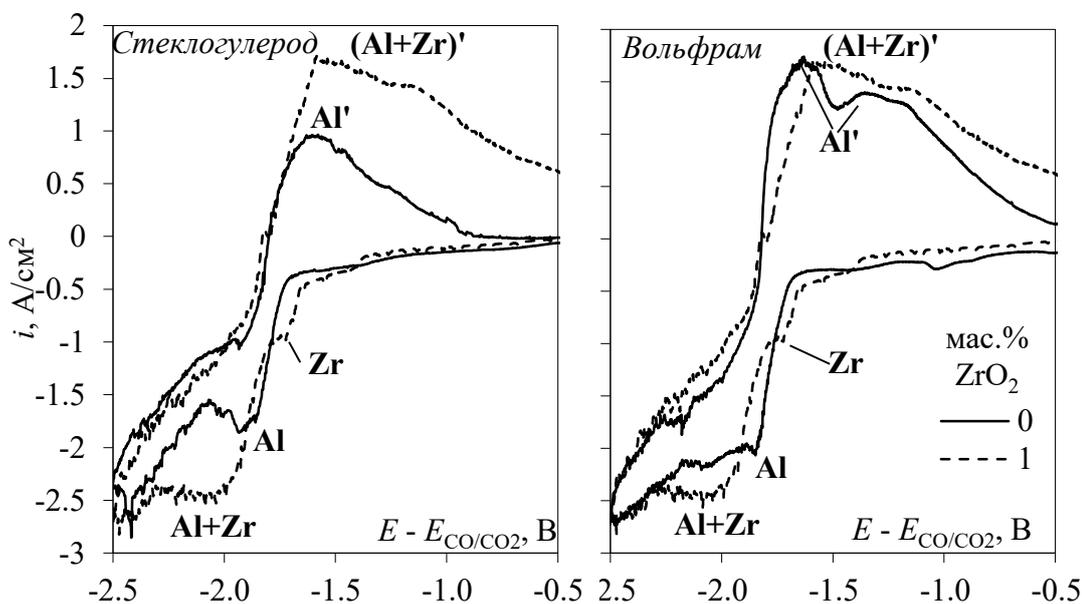


Рисунок 4.19 – Вольтамперограммы на стеклоуглероде (А) и вольфраме (В) в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(0.5 мас. \%)\text{Al}_2\text{O}_3}$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) с 0 и 1 мас. % ZrO_2 при температуре 750°C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с

При развертке потенциала в анодную область наблюдается широкая волна $(\text{Al} + \text{Zr})'$, связанная с растворением алюминия, циркония и их соединений.

На рисунке 4.20 приведены поляризационные зависимости, полученные на стеклоуглероде в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ методом квадратно-волновой вольтамперометрии при частоте реверса потенциала 20 Гц (соответствует скорости развертки потенциала 0.1 В/с) с шагом 2 мВ. Развертку потенциала производили до значения -1.95 В относительно потенциала газового CO/CO_2 электрода [86]. На поляризационной зависимости, полученной в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ видны пики при потенциалах около -1.65 и -1.80 В , соответствующие электровосстановлению алюминия из разных электроактивных ионов [7]. По-видимому, пик при -1.8 В соответствует пику **Al** на вольтамперограммах (см. рисунок 4.19). При развертке потенциала отрицательнее -1.85 В сохраняется катодный ток электровосстановления алюминия.

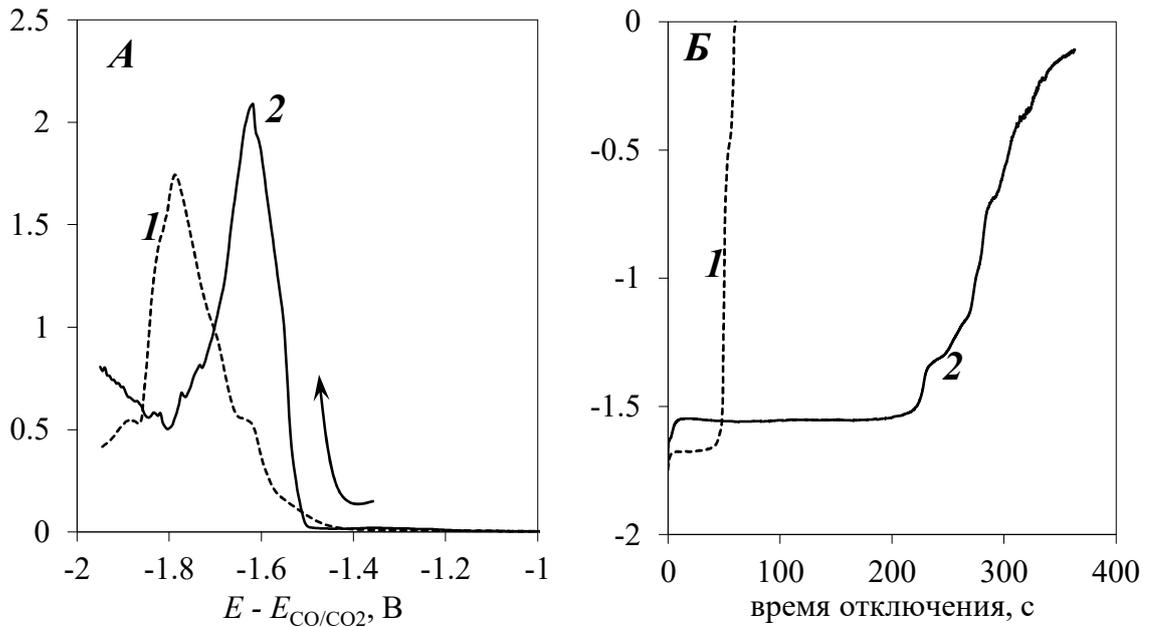
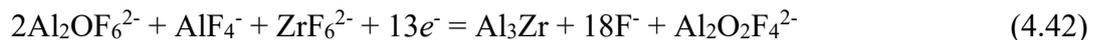


Рисунок 4.20 – Вольтамперные зависимости (А) и зависимости спада потенциала (Б), полученные на стеклоглереде в расплавах (мас. %) $\text{KF-AlF}_3\text{-}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (1) и $\text{KF-AlF}_3\text{-}0.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1.0\text{ZrO}_2$ (2) с $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ при температуре 750°C [352]

Добавление 1 мас.% ZrO_2 к расплаву приводит к общему смещению катодных токов электровосстановления ионов циркония и алюминия в область положительных значений. При этом на вольтамперной зависимости формируется пик в области потенциалов -1.65 В, связанный с совместным электровосстановлением ионов циркония и алюминия по реакциям, например:



Поскольку пик электровосстановления циркония на вольтамперограммах появляется при потенциалах положительнее потенциала электровосстановления алюминия, электровосстановление элементарного циркония по реакции (4.43) наряду с соединением Al_3Zr можно также считать возможным. Однако, учитывая соотношение концентраций алюминий- и цирконийсодержащих электроактивных ионов данная реакция может реализовываться на начальном временном участке поляризации.

На рисунке 4.20 приведены зависимости спада потенциала стеклоглереда, зафиксированные после получения вольтамперных зависимостей. Количество пропущенного электричества при развертке потенциала до -1.95 В составило 0.02 и 0.05 А·с для зависимостей в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, соответственно. Несмотря на это различие на зависимостях спада потенциала четко прослеживается следующее:

- после поляризации в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеется одна площадка растворения алюминия при потенциале около -1.67 В, после чего потенциал стеклоуглерода резко уменьшается в область нулевого значения потенциала;

- после поляризации в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ имеется достаточно протяженная по времени (более 200 с) площадка растворения компонентов сплава Al-Zr при потенциале около -1.56 В, после которой наблюдается площадка растворения в области потенциалов около -1.31 В и перегибы, связанные с растворением алюминия и циркония.

Таким образом, более длительный спад потенциала катода после поляризации в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ связан как с более высокой величиной пропущенного количества электричества, так и с замедленным растворением твердых цирконийсодержащих катодных продуктов. Эти результаты согласуются с результатами, полученными при развертке потенциала в анодную сторону в вольтамперных измерениях (см. рисунок 4.19). В условиях стационарной поляризации добавление 1 мас. % ZrO_2 в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к снижению перенапряжения катодного процесса на стеклоуглероде до $0.1\text{-}0.2$ В в области плотностей тока от 0.07 до 0.50 A/cm^2 и незначительному изменению перенапряжения на вольфраме (см. рисунок 4.21). Катодные плотности токов электровосстановления циркония и алюминия при добавлении ZrO_2 повышаются на $0.10\text{-}0.15$ A/cm^2 и достигают около $0.4\text{-}0.5$ A/cm^2 на стеклоуглероде и $0.65\text{-}0.75$ A/cm^2 на вольфраме. Следовательно, в стационарных условиях электровосстановление ионов циркония также происходит при потенциалах положительнее потенциалов электровосстановления ионов алюминия.

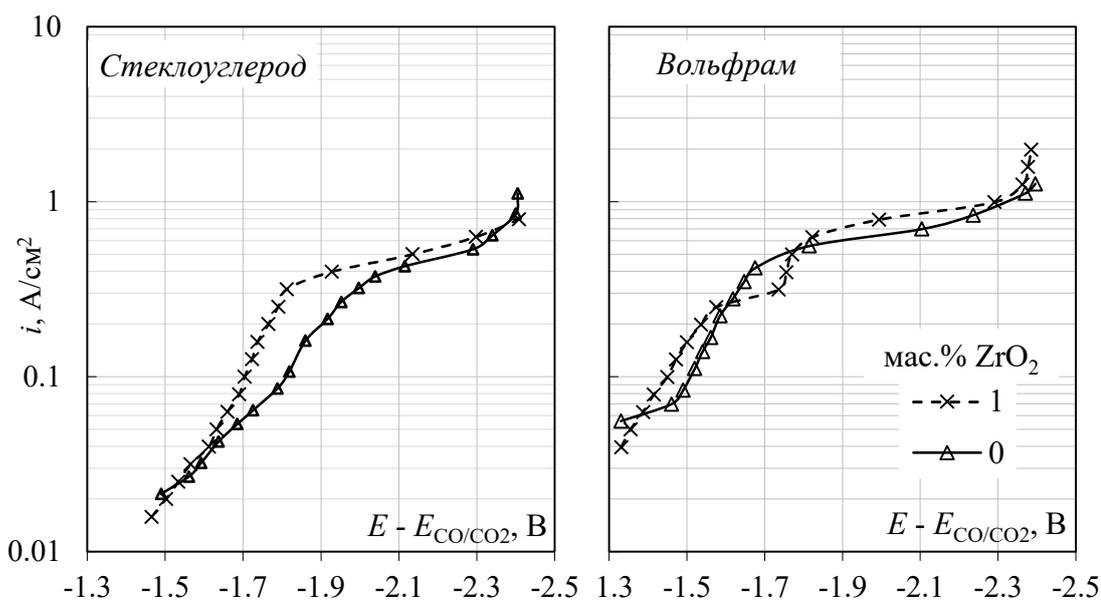


Рисунок 4.21 – Стационарные поляризационные зависимости на стеклоуглероде и вольфраме в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) при температуре 750°C с разным содержанием ZrO_2 [352]

4.3.5 Катодные процессы в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Вольтамперограммы и хронопотенциограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) с 1.0 мас.% Al_2O_3 без добавки и с добавкой 0.5 мас.% B_2O_3 при 750°C и варьировании условий поляризации приведены на рисунках 4.22 и 4.23. Электровосстановление алюминия протекает при потенциале отрицательнее -1.3 В относительно потенциала газового CO/CO_2 электрода [86], при этом на вольтамперограммах в зависимости от скорости развертки в области потенциалов от -1.7 до -2.1 В формируется пик электровосстановления алюминия **Al** (см. рисунок 4.22).

Хронопотенциограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF_3 с 1.0 мас.% Al_2O_3 при 750°C (см. рисунок 4.23), характеризуются изменением потенциала катода в результате электроосаждения алюминия с формированием и растворением интерметаллидных соединений Al-W (около -0.8 В), алюминия (-1.6 В) и калия (около -2.1 В). При этом можно отметить длительный (более 60 с) спад потенциала электрода при кратковременном осаждении алюминия при катодных плотностях тока выше 1.2 A/cm^2 .

При добавлении 0.5 мас.% B_2O_3 в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на вольтамперограммах и хронопотенциограммах в области потенциалов отрицательнее -0.8 В появляются дополнительные пики **Al+B** и площадки тока (см. рисунки 4.22 и 4.23), связанные с электровосстановлением бора и совместного электровосстановления бора и алюминия. При повышении скорости развертки потенциала плотность тока пиков электровосстановления бора на вольтамперограммах увеличивается, причем потенциалы пиков не меняются, что характерно для обратимого процесса, протекающего в условиях диффузионного контроля.

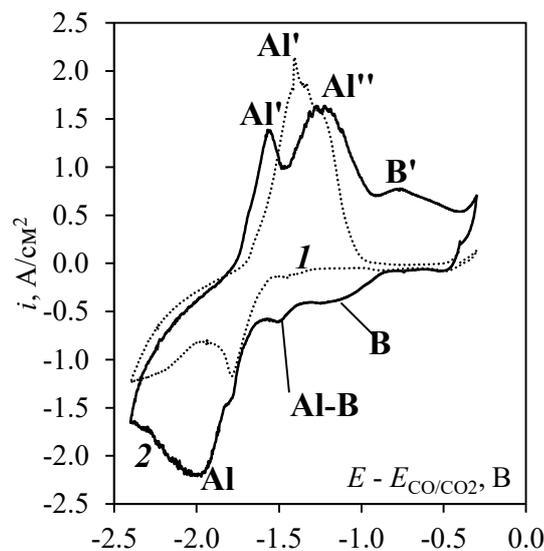


Рисунок 4.22 – Вольтамперограммы на вольфраме в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-(1.0 мас.%)Al}_2\text{O}_3$ (**1**) и $\text{KF-AlF}_3\text{-(1.0 мас.%)Al}_2\text{O}_3\text{-(0.5 мас.%)B}_2\text{O}_3$ (**2**) при температуре 750°C [353]

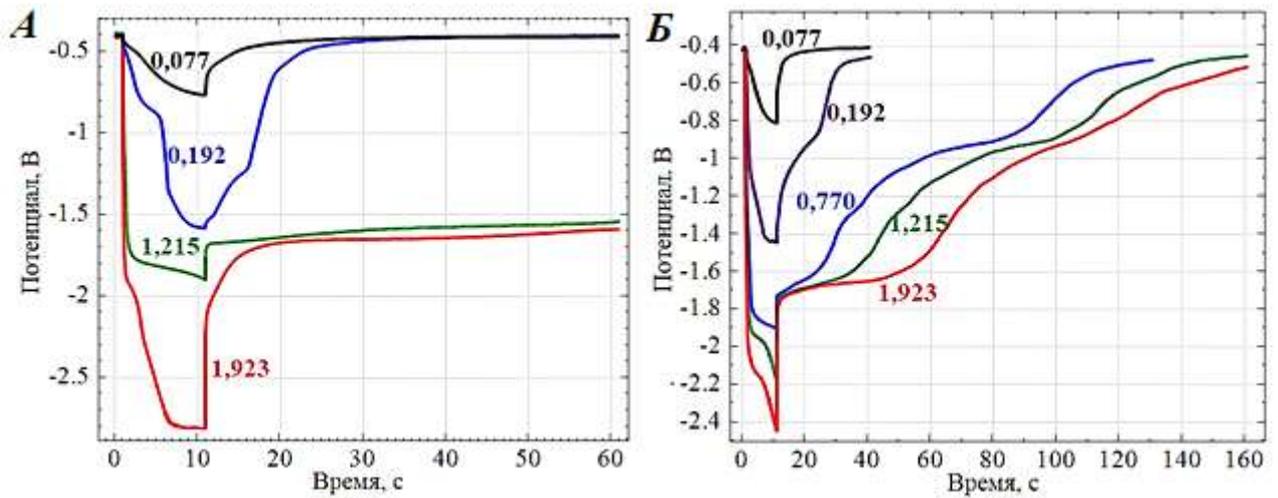
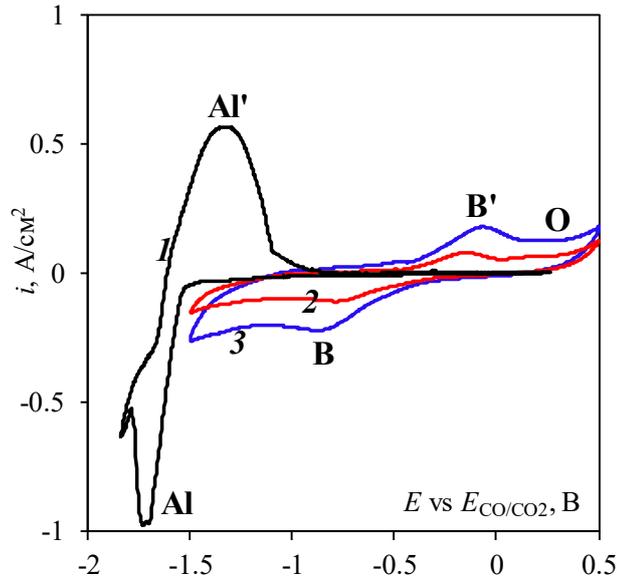


Рисунок 4.23 – Хронопотенциограммы на вольфраме в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-(1.0 мас.}\%)\text{Al}_2\text{O}_3$ (А) и $\text{KF-AlF}_3\text{-(1.0 мас.}\%)\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(0.5 мас.}\%)\text{B}_2\text{O}_3$ (Б) при температуре 750°C . Цифрами обозначена плотность импульса катодного тока [353]

Для сравнения на рисунке 4.24 приведены вольтамперограммы, характеризующие кинетику электровосстановления только бора на спектрально чистом углероде из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.0$) с добавками B_2O_3 и KBF_4 при 700°C [354]. Там же приведена вольтамперограмма, полученная на стеклоуглероде в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(5 мас.}\%)\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) при 715°C [218]. Аналогичным образом, появление соединений бора в расплаве приводит к появлению на вольтамперограммах дополнительного пика **В** электровыделения бора в области потенциалов от -0.7 до -0.8 В относительно потенциала газового CO/CO_2 электрода. При этом соответствующий пик анодного растворения бора **В'** наблюдается при потенциалах от -0.1 до 0 В, а значительная разность потенциалов пиков указывает на необратимость исследуемого процесса, вызванную, например, формированием прочного соединения (AlB_{12} или B_4C).

Для бора, потенциал электровосстановления которого находится гораздо положительнее потенциала электровосстановления алюминия с использованием диаграммы равновесий при электрохимическом синтезе [355], нами были оценены области потенциалов индивидуального электроосаждения бора, а также их совместного электроосаждения. Полученная диаграмма представлена на рисунке 4.25. Как можно видеть из диаграммы, основным продуктом электролиза при разности потенциалов восстановления бора и алюминия $0.5\text{--}1.0$ В должен быть AlB_{12} . При уменьшении этой величины начинает образовываться AlB_2 . При промежуточных значениях в катодном осадке будут присутствовать оба бориды.



- 1 – стеклоуглерод, KF-AlF₃-(5 мас.%)Al₂O₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.3) при 715°C [354];
 2 – графит, KF-AlF₃-(5 мас.%)B₂O₃-(1 мас.%)Al₂O₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.0) при 700°C;
 3 – графит, KF-AlF₃-(5 мас.%)KBF₄-(1 мас.%)Al₂O₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.0) при 700°C

Рисунок 4.24 – Вольтамперограммы на углеродных материалах при скорости развертки потенциала 0.1 В/с в расплавах

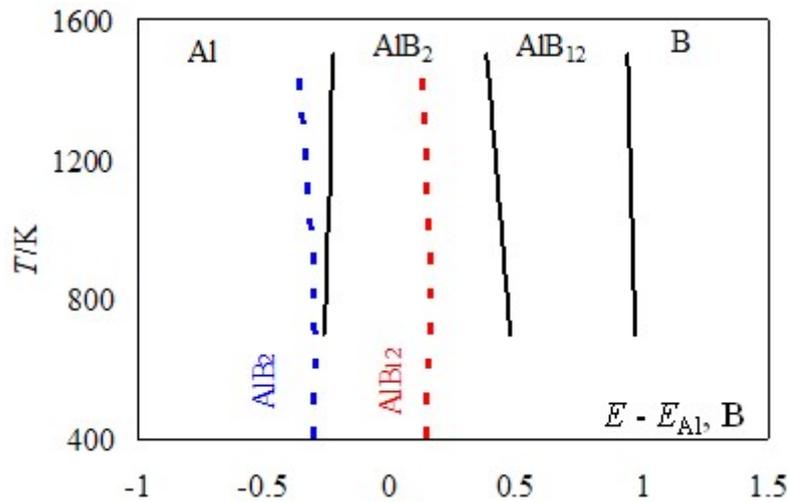
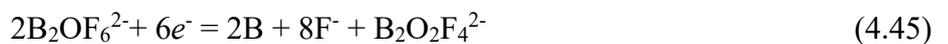


Рисунок 4.25 – Диаграмма равновесий при электрохимическом синтезе элементов и соединений системы Al-B на инертном катоде [356]

Процесс электроосаждения бора и борида алюминия на твердом катоде можно представить следующими реакциями с участием продуктов растворения B₂O₃ в исследуемом расплаве:



Наряду с реакциями (4.45) и (4.46) при уменьшении концентрации борсодержащих электроактивных ионов до нуля в прикатодном слое должны протекать реакции (3.15) и (3.16). В случае использования жидкометаллического катода при синтезе лигатур восстановление соединений бора будет протекать преимущественно алюминотермически, в то время как на катоде будет протекать реакции (3.15) и (3.16).

4.3.6 Катодные процессы в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

На рисунках 4.26 и 4.27 приведены вольтамперограммы, характеризующие кинетику электровосстановления кремния и алюминия из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) с концентрацией 0.5 мас.% Al_2O_3 на графитовом катоде при 720°C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с [337, 357]. Пик электровосстановления ионов алюминия **Al** на вольтамперных зависимостях наблюдается при потенциале -1.25 В относительно потенциала газового CO/CO_2 электрода [86]. На анодной ветви вольтамперограмм наблюдается ряд перегибов и пиков в области потенциалов от -0.8 до -0.3 В, связанных с окислением разных восстановленных форм алюминия (например, **Al**, **Al⁺** и **Al₄C₃**).

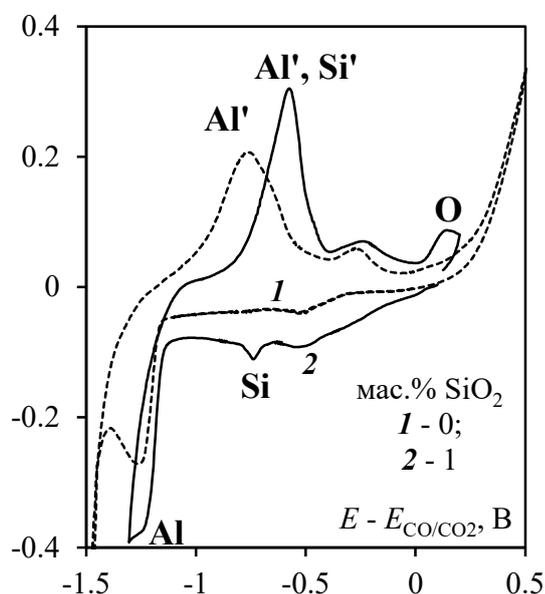


Рисунок 4.26 – Вольтамперограммы на графите в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-(0.5 мас.%)Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) с 0 и 1 мас.% SiO_2 при температуре 720°C . Скорость развертки потенциала 0.1 В/с

Добавление в расплав SiO_2 приводит к появлению на катодной ветви вольтамперограмм пика электровосстановления ионов кремния **Si** при потенциале -0.8 В, при этом в анодной

области формируется пик выделения CO и CO₂ в области потенциалов 0-0.2 В. Повышение концентрации SiO₂ в расплаве не приводит к росту катодных токов электровосстановления кремния, при этом заметно расширяется область потенциалов электровосстановления кремния (см. рисунок 4.27). Это объясняется образованием в расплаве кремнийсодержащих анионов разного состава и согласуется с вышеприведенными представлениями о растворении SiO₂ во фторидных расплавах [338-342]. Отсутствие пика растворения кремния на анодной ветви вольтамперограмм (см. рисунок 4.27) может быть связано с образованием прочного соединения (SiC) либо быстрым растворением образовавшихся зародышей кремния в расплаве.

С учетом ранее изложенных представлений о механизме растворения SiO₂ во фторидных расплавах и результатов электрохимических измерений можно предположить, что на твердом индифферентном катоде при электролизе расплава KF-AlF₃-Al₂O₃-SiO₂ будут протекать реакции:



в которых алюминийсодержащие оксидно-фторидные анионы выступают в качестве акцепторов атомов кислорода. При смещении потенциала катода в область отрицательных значений, а также в случае использования жидкометаллического алюминиевого катода основными катодными процессами будут реакции (3.15) и (3.16).

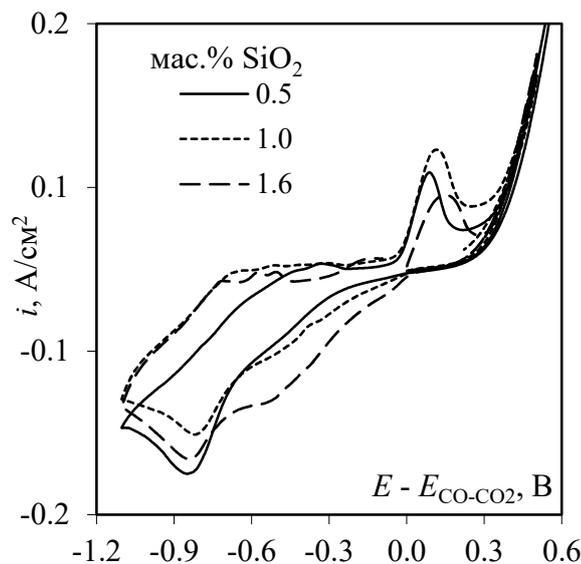


Рисунок 4.27 – Вольтамперограммы на графите в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃-SiO₂ ([KF]/[AlF₃] = 1.3) с концентрацией 0.5 мас.% Al₂O₃ при 720°C и разным содержанием SiO₂. Скорость развертки потенциала 0.1 В/с

4.3.7 Параметры электроосаждения алюминия и легирующего элемента

На основании электрохимических измерений в таблице 4.5 сведены параметры, которые могут быть рекомендованы для производства алюминия и его лигатур в легкоплавких оксидно-фторидных расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Экспериментально определенные потенциалы электровосстановления бора, кремния, циркония и скандия согласуются с термодинамическими расчетами 4.4. Смещение потенциала электровосстановления ионов легирующего элемента (бор, цирконий) в положительную область по сравнению с термодинамическими оценками может быть обусловлено взаимодействием продуктов электролиза с материалом катодной подложки [343].

Ввиду особенностей растворения оксидов бора и кремния электровосстановление соответствующих элементов происходит при относительно низких плотностях катодного тока. Превышение предельных плотностей тока электровосстановления бора и кремния не повлияет на стабильность электролиза исследуемых расплавов, но приведет к увеличению доли реакции электровосстановления алюминия, который. В свою очередь будет восстанавливать растворенные соединения бора и кремния алюминотермически.

Синтез лигатур Al-Zr и Al-Sc можно проводить при катодной плотности тока, близкой к плотности тока электролитического получения алюминия в исследуемых расплавах.

Также стоит отметить, что представленные параметры приведены для твердых катодов, предположительно слабо взаимодействующих с продуктами катодного процесса в исследуемых расплавах. Для синтеза лигатуры наиболее оптимальным является использование жидкометаллического алюминиевого катода, взаимодействующего как с легирующими элементами, так и с его оксидами. Следовательно, приведенные параметры могут быть скорректированы на основе электролизных испытаний.

Таблица 4.5 – Параметры электроосаждения алюминия и легирующего элемента на вольфраме

Катодный продукт (ожидаемый)	Расплав	CR^*	$t, ^\circ\text{C}$	$E - E_{\text{Al}}, \text{В}$	Катодная плотность тока, А/см^2
Al	$\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.3-1.5	750	0...-0.4	0.4
Al-B, AlB_2	$\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	1.3-1.5	700-800	0.6...0.8	0.3
Al-Si	$\text{KF-AlF}_3\text{-SiO}_2$	1.3	720	0.55...0.15	0.12
Al-Zr, Al_3Zr	$\text{KF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$	1.3-1.5	720-800	0...0.2	0.4-0.5
Al-Sc, Al_3Sc	$\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$	1.3-1.5	800	-0.5...-0.7	0.55-0.70
Al-Sc, Al_3Sc		1.3	750	-0.5...-0.7	0.4

* $CR = ([\text{KF}] + [\text{NaF}]) / [\text{AlF}_3]$

4.4 Аллюминотермическое восстановление оксидов легирующего элемента

Выше было отмечено, что при электролизе расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой оксида легирующего элемента в присутствии жидкометаллического алюминиевого катода параллельно электрохимическим процессам будет иметь место алюминотермическое восстановление растворенных ионов легирующего элемента. Следовательно, важно представлять полноту протекания алюминотермического процесса. Исходя из термодинамических оценок, приведенных в таблице 4.6, можно предположить, что оксиды кремния и бора практически полностью должны восстанавливаться алюминием до кремния и бора без необходимости электролитического разложения оксидов. Этому может препятствовать образование наряду с Al_2O_3 в зоне алюминотермической реакции (см. рисунок 4.14)) малорастворимых продуктов типа $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и KAlSiO_4 [336, 338]. Так, в работах [358-361] отмечена относительно низкая степень извлечения бора из оксида в условиях алюминотермического синтеза лигатур Al-B в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полагаем, что извлечению бора в данном случае будет способствовать электролитическое разложение оксидов, а также ведение процесса синтеза при таком содержании Al_2O_3 и B_2O_3 , при котором вероятность образования вышеуказанных соединений будет минимальна.

Таблица 4.6 – Составы и свойства расплавов для изучения алюминотермического восстановления Sc_2O_3 и ZrO_2

№	Состав расплава, мас. %			CR*	$t_{\text{ливк}}$, °C	Растворимость, мас.% (при температуре, °C)		
	KF	NaF	AlF ₃			Al ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	ZrO ₂
1	49.0	10.0	51.0	1.5	790	6.8 (800) [112]	5.8 (800) [36]	1.2 (800) [326]
2	47.4	-	52.6	1.3	575	5.5 (750) [7, 9]	4.8 (750) [36]	1.3 (750) [326]
3		42.9	57.1	1.5	770	2.9 (800) [120]	>3.0 (800) [36]	1.1 (800) [150]
4	-	53.5	46.5	2.3	974	8.0 (980) [4]	11.4 (980) [292]	2.2 (1000) [314]

*CR= ([KF]+[NaF])/[AlF₃]

Для случаев алюминотермического восстановления Sc_2O_3 и ZrO_2 ситуация будет отличаться. С одной стороны, в системах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками Sc_2O_3 и ZrO_2 образование соединений типа K-Al-Zr(Sc)-O и K-Zr(Sc)-O не зафиксировано, что будет способствовать повышению извлечения циркония и скандия. С другой стороны, полное алюминотермическое восстановление Sc_2O_3 и ZrO_2 термодинамически невозможно, и электролитическое

разложение оксидов в данных случаях является необходимым для повышения степени извлечения циркония и скандия.

Рассмотрим подробнее некоторые особенности алюминотермического восстановления Sc_2O_3 и ZrO_2 в расплавах, приведенных в таблице 4.6.

На рисунках 4.28-4.31 приведены примеры зависимостей, иллюстрирующих влияние параметров синтеза на содержание скандия и циркония в алюминии, а также степень их извлечения из оксидов. Процесс алюминотермического восстановления ZrO_2 завершается за 30-60 мин, после чего содержание циркония и скандия в алюминии не повышается (см. рисунок 4.28). при этом содержание легирующего элемента в алюминии и его извлечение из оксида повышается в условиях механического перемешивания алюминия.

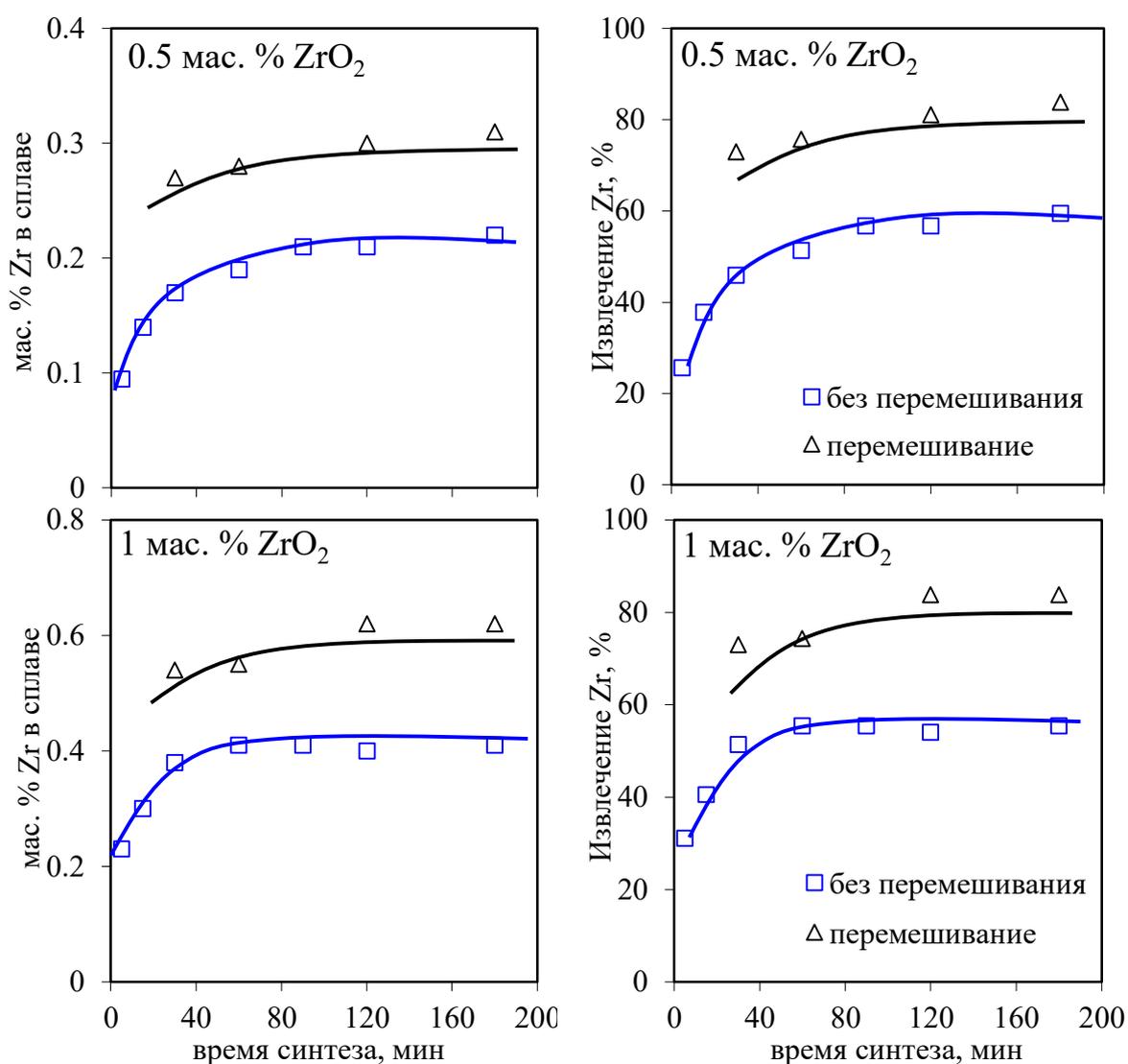


Рисунок 4.28 – Содержание циркония в Al-Zr и его извлечение при алюминотермическом восстановлении ZrO_2 в расплаве KF-NaF-AlF_3 с $CR = 1.5$ при 800°C

С ростом концентрации ZrO_2 и Sc_2O_3 наблюдается рост содержания соответствующего легирующего элемента в алюминии после алюминотермического восстановления (см. рисунок 4.29). При восстановлении ZrO_2 алюминием эта тенденция четко проявляется для всех исследованных расплавов, в то время как при восстановлении Sc_2O_3 в расплавах *1* и *2* при температурах 800 и 750°C, соответственно, повышение концентрации оксида в расплаве выше 2 мас.% не приводит к линейному росту содержания скандия в алюминии. Более наглядно это видно из зависимостей извлечения циркония и скандия (см. рисунок 4.30). Такое различие может быть связано с большей вероятностью образования труднорастворимых скандий-содержащих соединений типа K_3ScF_6 в расплавах с высоким содержанием KF, о чем сообщалось выше [36, 150].

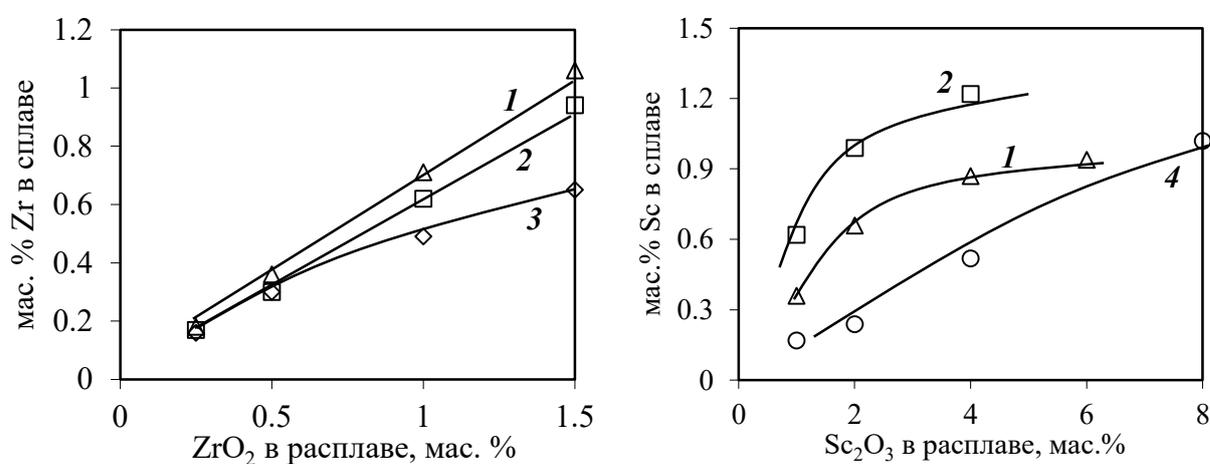


Рисунок 4.29 – Содержание циркония и скандия в алюминии при алюминотермическом восстановлении разного содержания ZrO_2 и Sc_2O_3 в расплавах *1-4* (см. таблицу 4.6).

Время синтеза - 120 мин

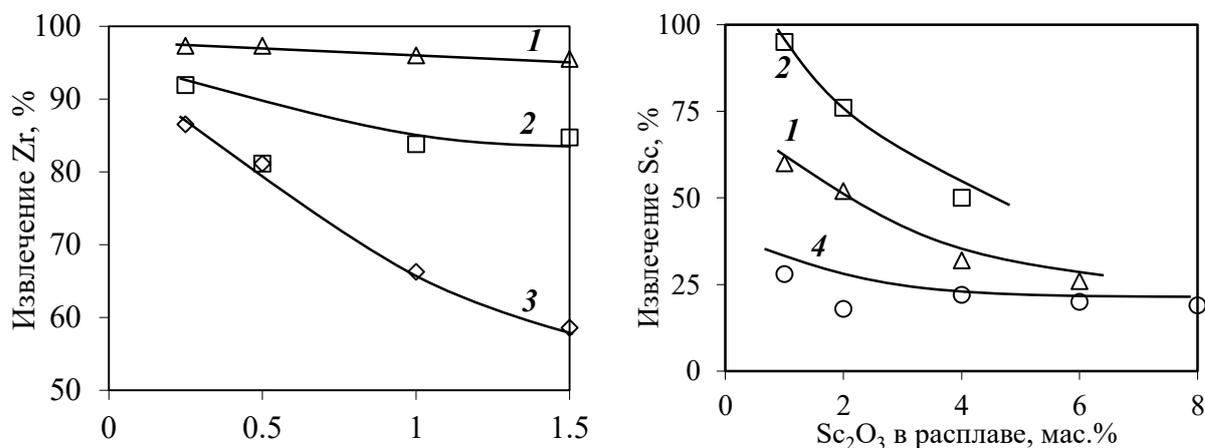
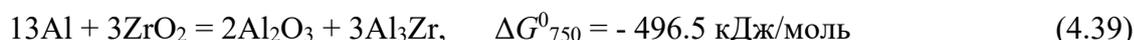
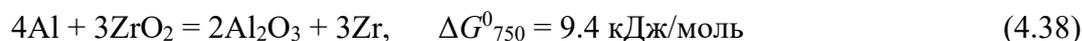
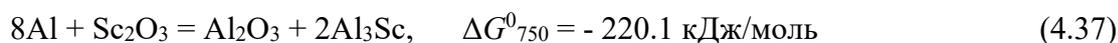
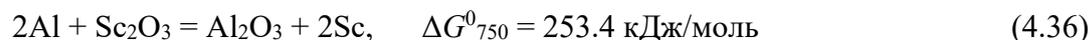


Рисунок 4.30 – Извлечение циркония и скандия при алюминотермическом восстановлении разного оксидов ZrO_2 и Sc_2O_3 в расплавах *1-4* (см. таблицу 4.6). Время синтеза - 120 мин

Извлечение циркония при алюминотермическом восстановлении его оксида выше извлечения скандия при прочих равных условиях, что связано с величинами стандартных энергий Гиббса (ΔG^0) вероятных реакций при алюминотермическом восстановлении [81]:



Электролиз оксидно-фторидных расплавов, содержащих Sc_2O_3 и ZrO_2 , приводит к повышению извлечения скандия и циркония в алюминий (см. рисунок 4.31). Причем в случае ZrO_2 это влияние более существенное. Это связано как с большей термодинамической вероятностью электровосстановления циркония, так и с точки зрения экспериментальных значений потенциала электровосстановления циркония, который является более положительным. Напряжение разложения Sc_2O_3 на 0.44-0.45 В больше соответствующих величин для ZrO_2 и Al_2O_3 (см. таблицу 4.4), а электровосстановление цирконий- и скандий-содержащих ионов происходит при потенциалах отрицательнее 0.1 В [352] и -0.2 В [218, 348] относительно алюминиевого электрода [54], соответственно (см. рисунки 4.15 и 4.19).

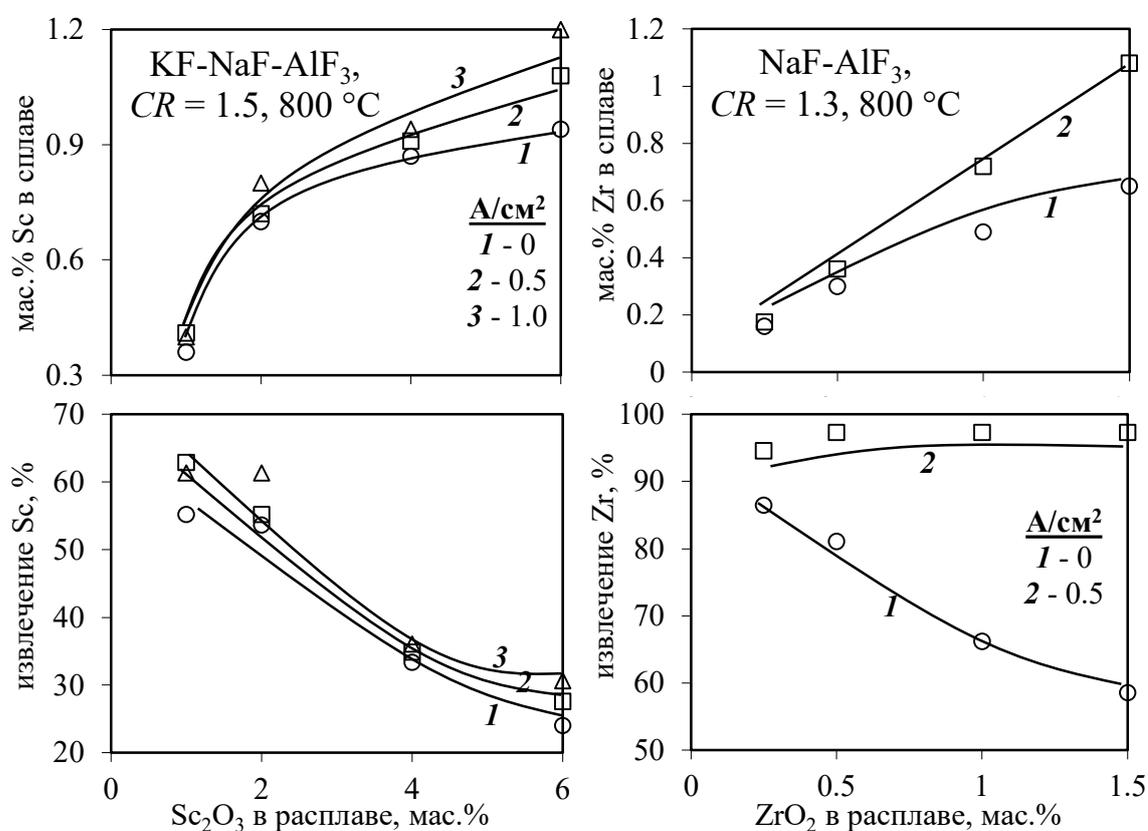
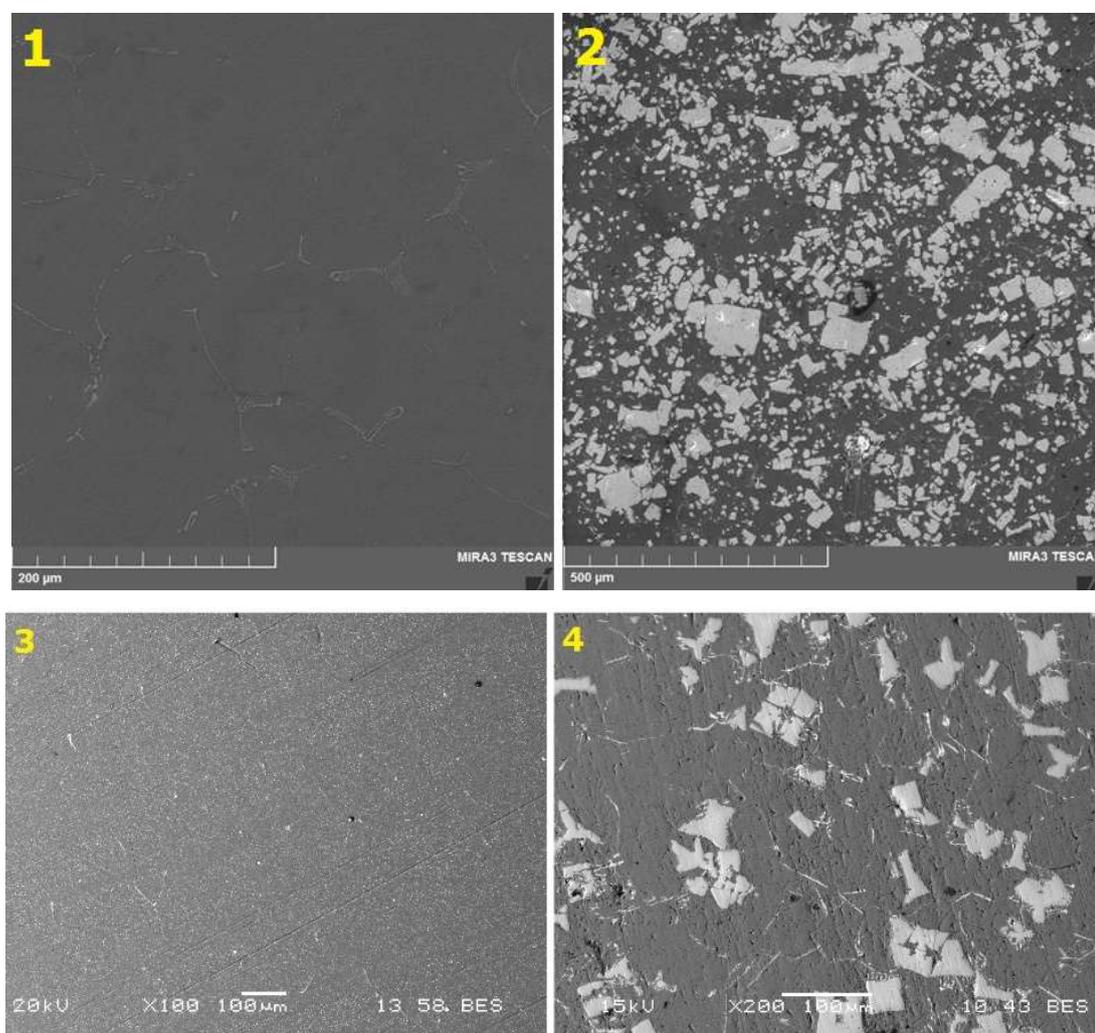


Рисунок 4.31 – Влияние катодной плотности тока на содержание скандия и циркония в алюминии и их извлечение из Sc_2O_3 и ZrO_2 при электролизе расплавов $KF-NaF-AlF_3$ и $NaF-AlF_3$ ($CR = 1.5$). Время синтеза - 120 мин

Исходя из величин извлечения циркония и скандия из их оксидов, достигнутых алюминотермически и при электролизе, была оценена доля алюминотермического восстановления оксидов при электролизе. Для Sc_2O_3 она составила 80-85% при катодной плотности тока 0.5-1.0 А/см², а для ZrO_2 - 50-65% при катодной плотности тока 0.25-0.5 А/см².

Полученные закономерности электролитического и алюминотермического восстановления Sc_2O_3 и ZrO_2 были использованы для определения параметров синтеза лигатур алюминия со скандием и цирконием при электролизе расплавов KF-NaF-AlF_3 [291, 293, 362-365]. При электролизе были получены сплавы и лигатуры алюминия с содержанием циркония до 15 и скандия до 10 мас. % (см. рисунок 4.32) [366-371].

Подробное описание экспериментов по получению лигатур алюминия (на примере лигатуры Al-Sc) будет изложено в следующей главе работы.



1 – 0.65 мас. % Zr; 2 – 15.5 мас. % Zr; 3 – 1.1 мас. % Sc; 4 – 9.1 мас. % Sc

Рисунок 4.32 – Микрофотографии сплавов и лигатур Al-Zr и Al-Sc, полученных при электролизе расплавов KF-NaF-AlF_3 с добавками оксидов ZrO_2 и Sc_2O_3 [322]

4.5 Заключение к главе 4

Проведен сравнительный анализ имеющихся и предлагаемых способов получения наиболее востребованных сплавов и лигатур алюминия с бором, кремнием, цирконием и скандием с использованием элементарного легирующего элемента, а также его солей и оксидов. Показано и обоснована актуальность разработки новых способов получения лигатур алюминия из оксидного сырья в связи с тем, что все имеющиеся способы обладают существенными недостатками. В частности, это касается быстрого накопления оксидов в шлаке или солевом флюсе. Для непрерывного удаления оксидов из реакционной смеси при получении лигатур алюминия предложен новый способ производства лигатур при электролизе легкоплавких оксидных расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в области температур от 750 до 800°C. Наряду с ранее изученными закономерностями электродных процессов при электролизе данных расплавов и с целью разработки физико-химических основ новых способов производства лигатур с использованием оксидов:

- проанализированы имеющиеся данные о растворимости и закономерностях растворения Al_2O_3 , Sc_2O_3 , ZrO_2 , B_2O_3 и SiO_2 в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от состава расплава (мольное отношение $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$, NaF) и температуры;

- проведены термодинамические оценки напряжения разложения оксидов и изучены основные закономерности электровосстановления алюминия и легирующего элемента на твердых катодах из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками Sc_2O_3 , ZrO_2 , B_2O_3 и SiO_2 ;

- изучены основные закономерности алюминотермического восстановления Sc_2O_3 и ZrO_2 , растворенных в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Показано, что в зависимости от природы оксида его растворение в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ сопровождается формированием фторидных и оксидно-фторидных ионов (Al_2O_3 , Sc_2O_3 , ZrO_2), либо боратных и силикатных ионов (B_2O_3 , SiO_2). При этом появление в расплаве NaF способствует образованию оксидно-фторидных ионов типа Sc-O-F и Zr-O-F при растворении Sc_2O_3 и ZrO_2 .

Определены потенциалы (относительно потенциала алюминиевого электрода) и токи электровосстановления легирующего элемента и алюминия в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 750°C:

- от 0 до -0.4 В при катодной плотности тока до 0.4 А/см² для алюминия;
- от 0.6 до 0.8 В при катодной плотности тока до 0.3 А/см² для бора;
- от 0.55 до 0.15 В при катодной плотности тока до 0.12 А/см² для кремния;
- от 0 до 0.2 В при катодной плотности тока до 0.5 А/см² для циркония;
- от -0.5 до -0.7 В при катодной плотности тока до 0.7 А/см² для скандия.

В результате экспериментов по изучению алюминотермического восстановления Sc_2O_3 и ZrO_2 в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ показано, что процесс восстановления протекает в среднем за 60 мин, при этом наибольшее влияние на извлечение скандия и циркония оказывают перемешивание алюминия, содержание оксида в расплаве, состав и температура расплава, а также электролиз расплава. Так, переход от расплава $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ к расплаву $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при понижении температуры с 960 до 750°C способствует повышению извлечения скандия и циркония. При этом кратковременное электролитическое разложение способствует повышению извлечения циркония и скандия с 60-80 до 92-98 % и с 25-55 до 35-70 %, соответственно.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ Al-Sc ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВОВ KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃-Sc₂O₃

Работы по получению сплавов и лигатур Al-Sc при электролизе расплавленных солей представлены в крайне ограниченном объеме. Известны работы по изучению совместного электровосстановления алюминия и скандия из оксидно-фторидных расплавов на основе систем KF-AlF₃-Sc₂O₃ и NaF-AlF₃-Sc₂O₃, а также результаты лабораторных испытаний по получению лигатур Al-Sc из данных расплавов [291-295, 372-375]. Более того, наряду с предложенными нами способами производства сплавов и лигатур Al-Sc [366-370] были предложены способы производства лигатур Al-Sc в электролизерах на 10 и 330 кА [376-378]. Однако, как было отмечено выше, практическая реализация предлагаемых способов возможна лишь при комплексном изучении физико-химических свойств и процессов, протекающих в исследуемых расплавах с добавкой Sc₂O₃.

В работе [294] было исследовано алюминотермическое и электролитическое получение лигатуры Al-Sc в расплавленном криолите (Na₃AlF₆) с добавкой Sc₂O₃ в количестве от 2 до 8 мас.% в лабораторном реакторе вместимостью до 200 г расплава при температуре 1000°C. Было отмечено, что содержание скандия в алюминотермически полученной лигатуре зависит от содержания Sc₂O₃ в расплаве, а также от способа загрузки оксида скандия в реакционную смесь. А именно, при добавлении Sc₂O₃ в смесь Na₃AlF₆ с алюминием в лигатуру переходит в 1.5-2 раза больше скандия, чем при добавлении алюминия к смеси Na₃AlF₆-Sc₂O₃. Авторы связывают это с промежуточной реакцией фторирования Sc₂O₃ до фторида скандия в отсутствие алюминия в системе Na₃AlF₆-Sc₂O₃. Повышению содержания скандия в лигатуре с 0.75 до 0.92 мас.% также способствовало снижение величины мольного отношения [NaF]/[AlF₃], в результате чего авторами было сделано заключение о том, что фторирующим агентом для Sc₂O₃ является фторид алюминия. И наконец, электролиз расплава Na₃AlF₆ с 8 мас.% Sc₂O₃ с использованием жидкометаллического катода позволил повысить содержание скандия в лигатуре до 1.3 и 1.8 мас.% при катодной плотности тока 1 и 2 А/см², соответственно. Можно также отметить, что в работе [294] была проведена попытка доизвлечения скандия из расплава; для этого готовую лигатуру после охлаждения смеси отделяли от застывшего электролита, и электролит смешивали с чистым алюминием. В результате были получены слитки лигатуры с содержанием скандия от 0.6 до 0.8 мас.%.

Похожие результаты были получены нами в работе [291], где было исследовано влияние содержания Sc₂O₃ (2 и 8 мас.%) и катодной плотности тока (0.25-1 А/см²), на содержание скандия в лигатуре Al-Sc, полученной при электролизе расплава NaF-AlF₃-Sc₂O₃ с температурой 980°C. Показано, что электролиз расплава NaF-AlF₃-Sc₂O₃ при катодной

плотности тока 1 A/cm^2 позволяет повысить содержание скандия в лигатуре Al-Sc с 1 до 1.3 мас.% при прочих равных условиях. Микрофотография полученной в работе [291] лигатуры Al-Sc с 1.1 мас.% скандия приведена на рисунке 5.1.

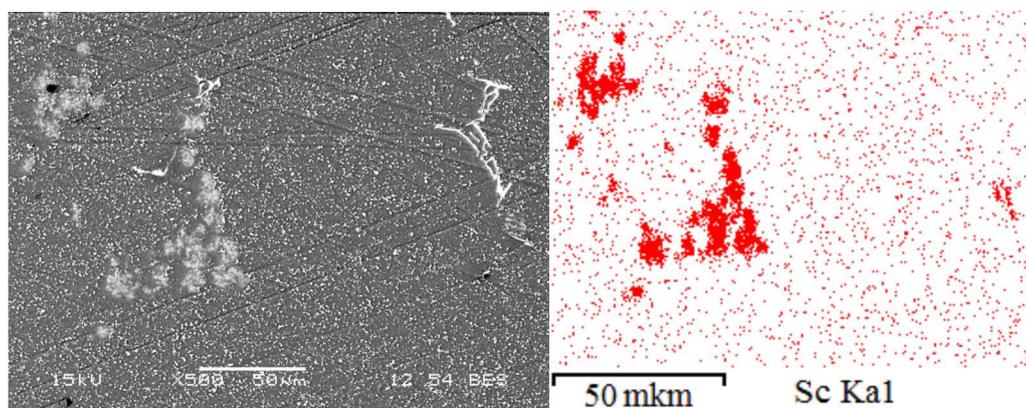


Рисунок 5.1 – Микрофотография лигатуры Al-Sc с содержанием 1.1 мас.% скандия, полученной при электролизе расплава $\text{NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с температурой 980°C , и распределение скандия в ней [291]

В работе [374] по аналогичной схеме была исследована возможность синтеза сплава Al-Sc-Zr при электролизе криолит-глиноземного расплава с добавками 2 мас.% Sc_2O_3 и от 0.05 до 0.1 мас.% ZrO_2 . При электролизе с катодной плотностью тока 1 A/cm^2 был получен сплав алюминия с 0.27-0.32 мас.% скандия и от 0.26 до 0.45 мас.% циркония. Меньшее содержание скандия в сравнении с содержанием циркония связано с тем, что потенциал электровосстановления циркония на 0.4-0.45 В положительнее потенциала электровосстановления скандия (см. главу 4). Микрофотографии полученного сплава Al-Sc-Zr из работы [374] представлены на рисунке 5.2

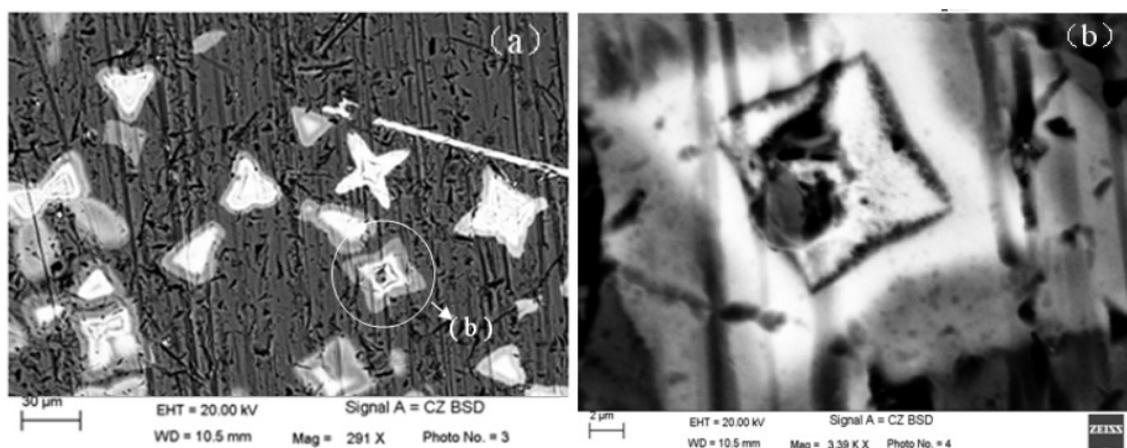


Рисунок 5.2 – Микрофотографии участков сплава Al-Sc-Zr, полученного при электролизе расплава $\text{NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ с температурой 960°C [374]

Исследованию возможности получения лигатуры Al-Sc при электролизе легкоплавкого расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с жидкометаллическим алюминиевым катодом посвящены работы [293, 295], в которых были получены сплавы Al-Sc с содержанием скандия 0.4-0.45 и 0.73 мас.% при катодной плотности тока 0.5 и 1 A/cm^2 , соответственно. При повышении температуры электролиза расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с мольным отношением $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.22$ до 800 и 850°C позволило повысить содержание скандия в лигатуре Al-Sc до 0.95 и 1.27 мас.%, соответственно [295]. На рисунке 5.3 приведена микрофотография лигатуры Al-Sc с содержанием 0.73 мас. % скандия, полученная в работе [295].

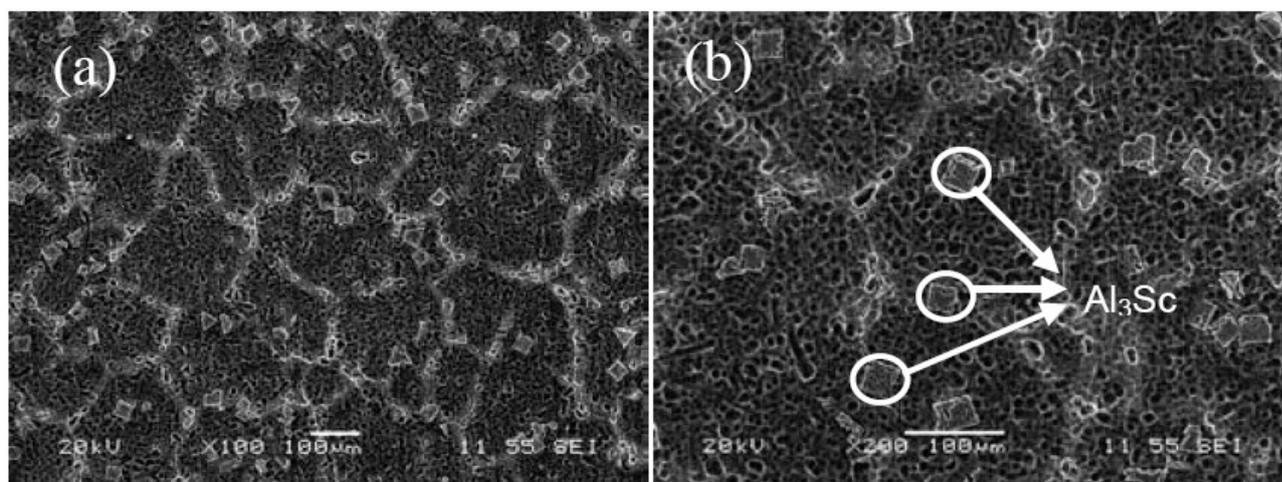


Рисунок 5.3 – Микрофотографии лигатуры Al-Sc с содержанием 0.73 мас.% скандия, полученной при электролизе расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с температурой 750°C [295]

Из результатов исследования возможности получения лигатур Al-Sc в оксидно-фторидных расплавах с использованием Sc_2O_3 в качестве источника скандия следует, что лигатуры с 2 мас.% скандия [379] алюминотермически получить невозможно, при этом она может быть получена в ходе электролиза криолит-глиноземного расплава $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой Sc_2O_3 при катодной плотности тока выше 2 A/cm^2 и температуре 1000°C, а лигатуры с содержанием до 0.75 мас.% скандия – электролизом расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при катодной плотности тока 1 A/cm^2 и температуре 750°C. Однако даже при таких условиях извлечение скандия не превысит 75-80 % [273, 362].

В предыдущих главах работы были изучены закономерности электродных процессов, протекающих в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, закономерности алюминотермического и электрохимического восстановления скандийсодержащих ионов в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$, а также проанализированы имеющиеся данные о растворимости и закономерностях растворения Sc_2O_3 в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Напомним, что получение сплавов и лигатур Al-Sc с использованием наиболее доступного Sc_2O_3 позволит:

- в 2-2.5 раза снизить затраты на приобретение расходных материалов;
- использовать разрабатываемые способы по концентрированию скандийсодержащих соединений в рамках комплексной переработки техногенных отходов с получением готовой продукции – лигатуры Al-Sc [265-270];
- создать технологию непрерывного получения скандийсодержащих лигатур.

В данной главе с целью разработки основ технологии производства лигатуры Al-Sc с содержанием 2 мас.% скандия выполнена серия электролизных испытаний в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с использованием твердого вольфрамового и жидкометаллического катода.

5.1 Электролиз расплавов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с вольфрамовым катодом

Электролиз расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-(10 мас.}\% \text{ NaF)-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ ($([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.5$) проводили в лабораторном электролизере из алунда (см. рисунок 3.2). Расплавы готовили по методике, описанной в разделе 1.4. В ходе электролиза в расплав подгружали Sc_2O_3 , при этом фиксировали напряжение между графитовым анодом и вольфрамовым катодом. Параметры электролиза, приведенные в таблице 5.1, были подобраны на основании электрохимических измерений в соответствующих расплавах, а также с учетом результатов электролитического получения алюминия из них. Спустя 30-60 мин электролиза начинали подгружать Sc_2O_3 со скоростью загрузки от 8 до 15 г/час в зависимости от катодной плотности тока. Электролиз вели как на предварительно алитированных вольфрамовых катодах (см. рисунок 3.24), так и на вольфрамовом катоде без предварительного алитирования. Там же, в таблице 5.1, кратко приведены результаты электролиза.

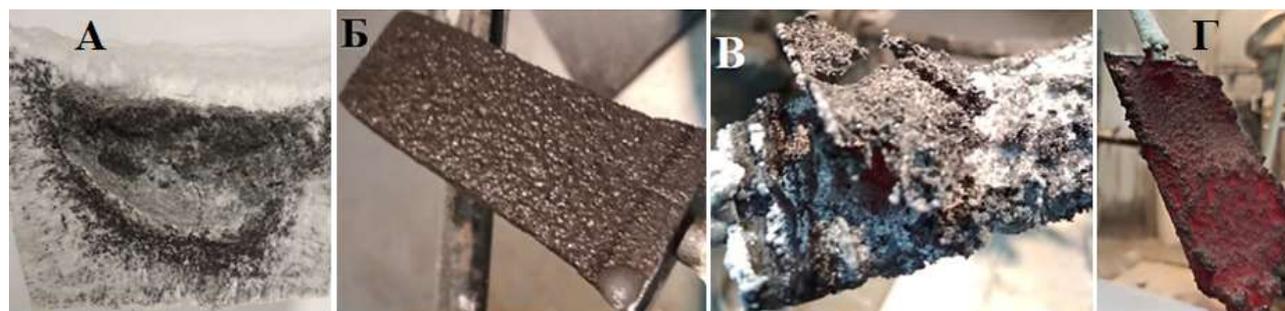
В случае использования чистого вольфрамового катода через 2 часа электролиза при катодной плотности тока 0.6 A/cm^2 в расплаве появилась угольная пена (см. рисунок 5.4, А), при этом за счет повышения напряжения произошел перегрев расплава до $880\text{-}900^\circ\text{C}$. Это можно объяснить плохой адгезией восстановленного алюминия с катодом, его взаимодействием в расплаве с анодными газами CO и CO_2 с образованием углерода [4]. При использовании смоченных алюминием вольфрамовых катодов при прочих равных условиях электролиза в течение 4 часов протекал при относительно стабильном значении напряжения без образования угольной пены.

Таблица 5.1 – Параметры и результаты электролиза

№	$t, ^\circ\text{C}$	$i_k, \text{A}/\text{cm}^2$	$U, \text{В}$	$\tau, \text{мин}$	Условная доля тока на восстановление Al и Sc (η_{Al} и η_{Sc}), %	Примечания
Расплав KF-AlF₃-Sc₂O₃ [KF]/[AlF₃] = 1.5						
1	800	0.6	4.8–6.4	160	не оценивали	угольная пена в расплаве, разогрев электролита
2	800	0.6	5.4–4.9	260	65.2 Al, 14.5 Sc	твердый осадок на катоде
3	800	0.55	4.4–4.0	320	62.3 Al, 10.8 Sc	твердый осадок на катоде
4	750	0.4	3.5–3.3	480	60.3 Al, 13.5 Sc	твердый осадок на катоде
Расплав KF-(10 мас.% NaF)-AlF₃-Sc₂O₃ ([KF]+[NaF])/[AlF₃] = 1.5						
5	800	0.7	6.5-4.9	200	60.9 Al, 12.2 Sc	твердый осадок на катоде

$\eta_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{Al}}}{I \times \tau \times k_{\text{Al}}}$; $\eta_{\text{Sc}} = \frac{m_{\text{Sc}}}{I \times \tau \times k_{\text{Sc}}}$, где I и τ – ток (А) и время (с) электролиза, m_{Al} и m_{Sc} – привес

алюминия и скандия, г; k – электрохимический эквивалент для алюминия и скандия, ед. изм.



А – застывший электролит с угольной пеной; Б – анод после электролиза;

В, Г – катод с катодным осадком

Рисунок 5.4 – Результаты электролиза

Зависимости изменения напряжения между анодом и катодом в ходе электролиза расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃-Sc₂O₃ при разных значениях катодной плотности тока приведены на рисунке 5.5, а аналогичная зависимость, полученная при электролизе расплава KF-(10 мас.%)NaF-AlF₃-Al₂O₃-Sc₂O₃ с катодной плотностью тока 0.7 А/см² - на рисунке 5.6. Из них можно сделать заключение о том, что при исследованных плотностях тока электролиз протекал при относительно стабильном напряжении. Резкие колебания напряжения на зависимостях связаны с извлечением катода для удаления осадка с его поверхности (см. рисунок 5.1, В, Г). До моментов удаления осадка с катода напряжение, как правило имело тенденцию к снижению, поскольку за счет появления развитого катодного осадка, во-первых, уменьшается межэлектродное расстояние, а во-вторых, увеличивается фактическая площадь

катада. При повышении плотности тока колебания напряжения увеличиваются, так как осадок растет интенсивнее. Стоит также отметить, что профиль выработки графитового анода указывает на относительно равномерное распределение тока в межэлектродном пространстве (см. рисунок 5.4, Б).

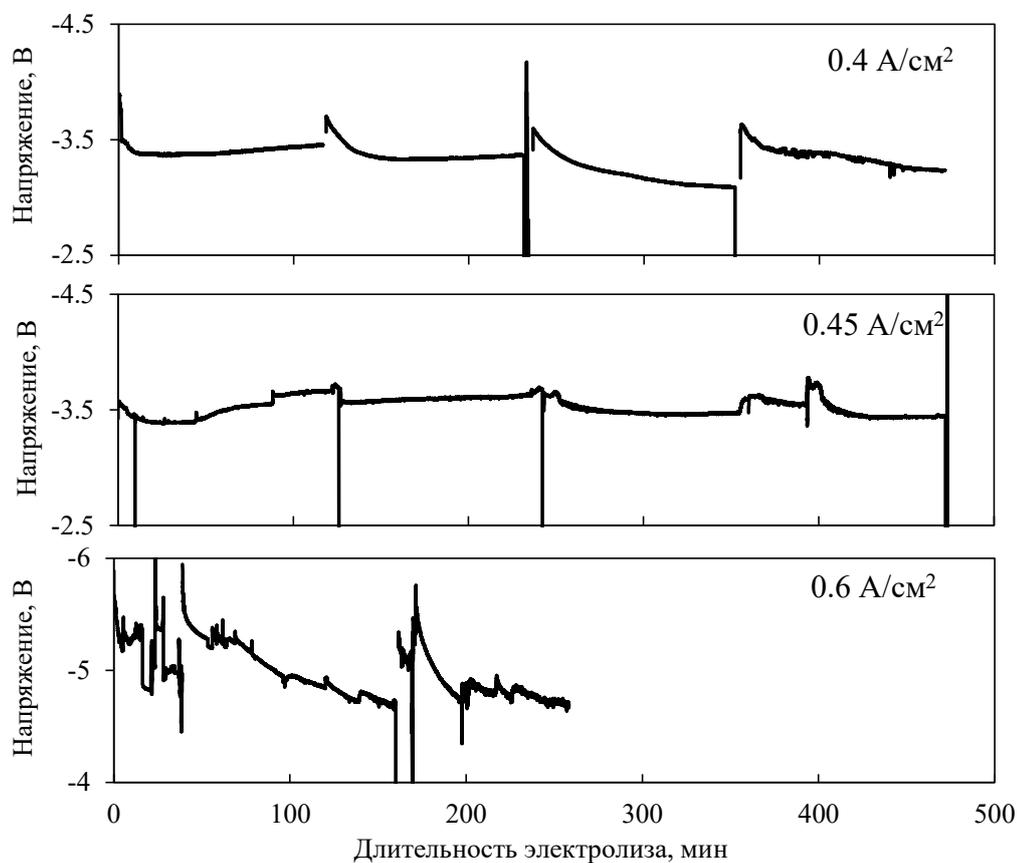


Рисунок 5.5 – Напряжение между анодом и катодом в ходе электролиза расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при разных катодных плотностях тока

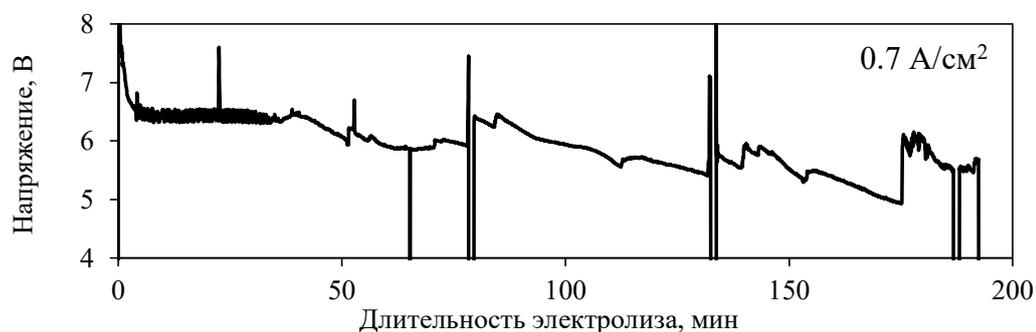


Рисунок 5.6 – Напряжение между анодом и катодом в ходе электролиза расплава $\text{KF-(10 мас.%)NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при катодной плотности тока 0.7 A/cm^2

В общем случае на катодах при электролизе расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ формировались твердые осадки с вкраплениями металлической фазы (см. рисунок 5.4, В,

Г). При извлечении катода из расплава осадок частично осыпался и скапливался на дне тигля. Оставшийся осадок снимали с катода стальной пластиной в графитовую изложницу и продолжали электролиз. По данным рентгенофазового анализа, осадки на катодах после электролиза расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ были представлены Al_3Sc , KAlF_4 , K_3AlF_6 , K_2AlF_5 и $\text{KAl}_4\text{F}_{13}$ (см. рисунок 5.7, А); в застывшем плаве электролита наряду с фазами KAlF_4 , K_3AlF_6 , K_2AlF_5 и $\text{KAl}_4\text{F}_{13}$ на рентгенограмме осадка были обнаружены четкие линии ScOF (см. рисунок 5.7, Б), указывающие на образование комплексных оксидно-фторидных ионов при растворения Sc_2O_3 в исследуемых расплавах.

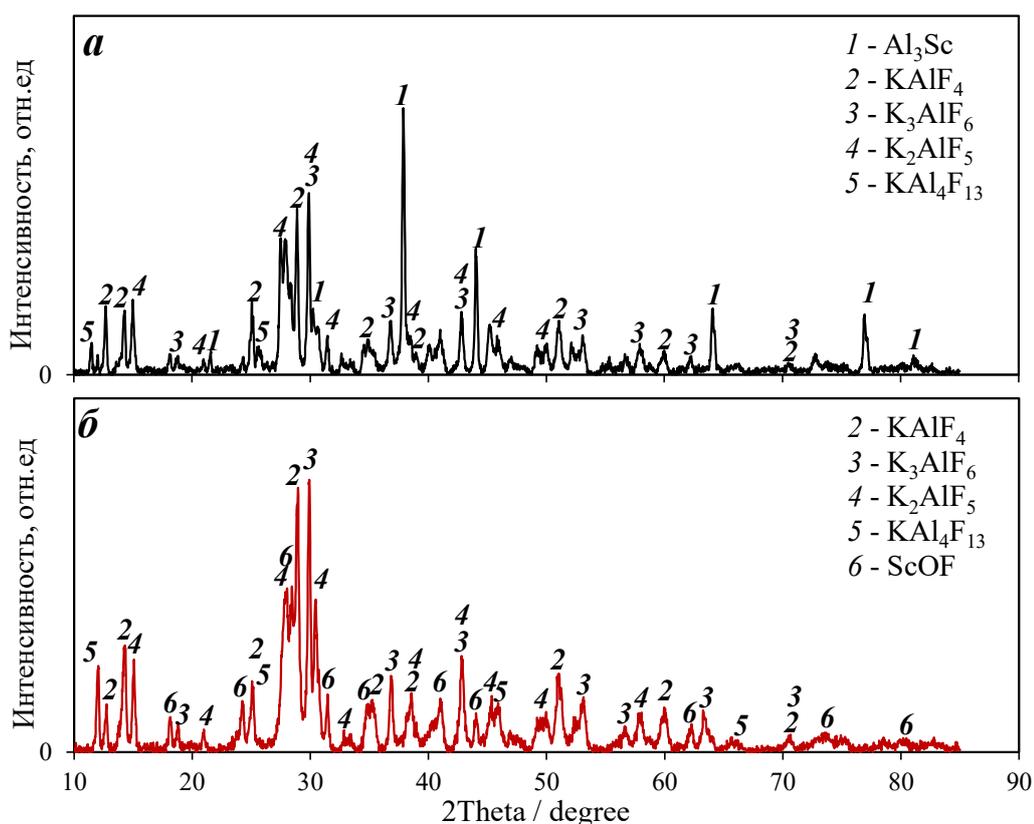


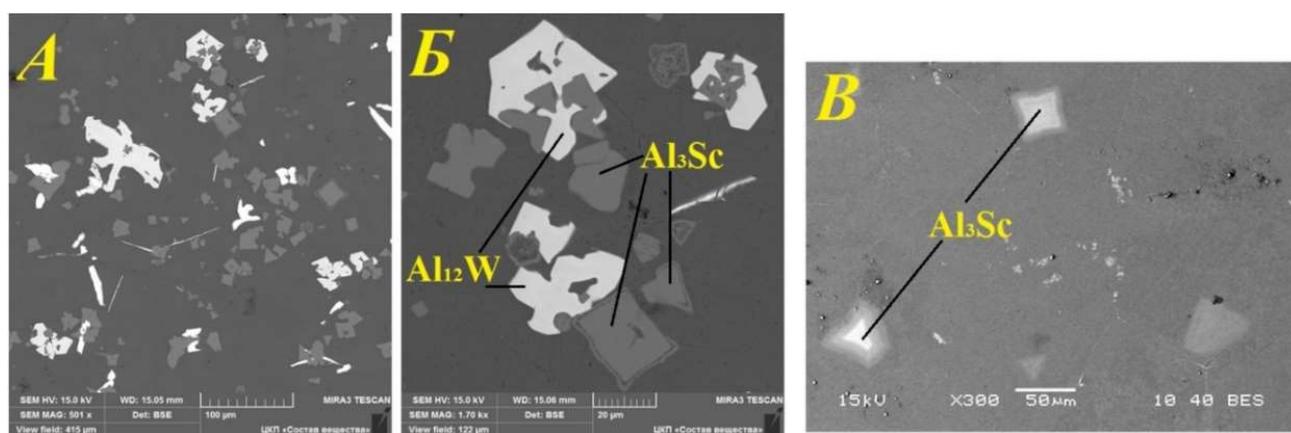
Рисунок 5.7 – Рентгенограммы продуктов электролиза (а) и застывшего электролита (б)

Доли тока на восстановление алюминия и скандия оценивали следующим образом. Катодный осадок с вольфрамового катода и со дна электролизера растворяли в жидком алюминии под слоем солевого флюса KF-AlF_3 при температуре 900°C с периодическим перемешиванием реакционной смеси в течение одного часа. По окончании алюминий механически отделяли от флюса, и по известным данным о привесе массы алюминия и содержания в нем скандия и примесных элементов, оценивали условную доли тока, пошедшие на электрохимическое восстановление алюминия и скандия при их совместном электроосаждении. Результаты оценки приведены в таблице 5.1. Видно, что в условиях электролиза с использованием вертикальных электродов доля тока для алюминия и скандия

при их совместном электроосаждении достигают 65.2 и 14.5 %, соответственно. Для сравнения доля тока при индивидуальном электровосстановлении алюминия составила 77.1 % [218]. Долю тока в данных оценках можно считать условной, поскольку восстановленный алюминий может расходоваться на алюминотермическое восстановление скандийсодержащих ионов, как это было показано в предыдущей главе.

По данным рентгенофазового анализа в катодном осадке были обнаружены лишь фазы интерметаллидного соединения Al_3Sc , при этом, с учетом химического анализа полученного катодного осадка после его растворения в алюминии, было определено, что в алюминий перешло 27.2 мас.% Sc (остальное алюминий). С учетом фазовой диаграммы системы Al-Sc [380] можно разделить катодный осадок на фазы в следующем соотношении (%): $74.85\text{Al}_3\text{Sc}$; 24.7Al и 0.45Sc в виде истинного раствора в алюминии (для эксперимента №4 в таблице 5.1).

Микрофотография алюминия с растворенным в нем катодным осадком после электролиза расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при 750°C приведена на рисунке 5.8. Для сравнения там же приведена микрофотография лигатуры Al-Sc с содержанием 2 мас.% скандия, полученной при аналогичных условиях и составе расплава с использованием жидкометаллического алюминиевого катода (см. рисунок 5.8, В). Видно, что размеры и форма фаз интерметаллидных соединений в лигатурах отличаются. В случае использования вольфрамового катода в лигатуре присутствуют фазы интерметаллидных соединений Al-W, которые могут быть исключены при использовании смачиваемого алюминием катода из других материалов (например, TiB_2). В работе [381] подобные результаты были получены при электролизе расплава $\text{NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при 960°C с использованием катода из TiB_2 .



A, Б – с использованием вертикального вольфрамового катода;

В – с использованием жидкометаллического алюминиевого катода

Рисунок 5.8 – Микрофотографии лигатур Al-Sc, полученных при электролизе расплавов на основе KF-AlF_3 с добавками Sc_2O_3 при 750°C

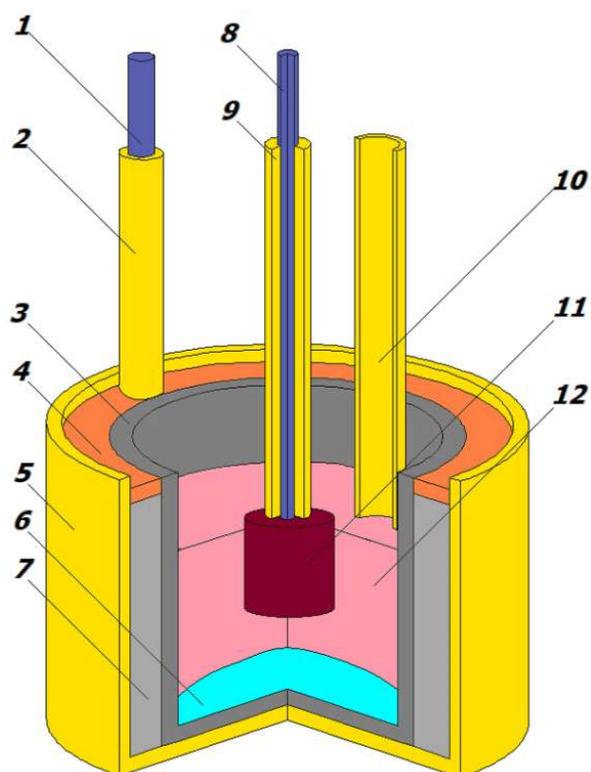
5.2 Электролиз расплавов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с алюминиевым катодом

Более перспективным можно считать способ получения лигатур Al-Sc, осуществляемый при электролизе легкоплавких оксидно-фторидных расплавов из оксидного сырья с использованием жидкометаллического алюминиевого катода, поскольку такой способ, при соответствующем выборе параметров электролиза, может быть организован в непрерывном режиме непосредственно в действующих аппаратах для электролитического получения алюминия. Данное положение было продемонстрировано в серии последовательных длительных экспериментов по получению лигатур Al-Sc при электролизе расплавов $\text{KF-(10 мас. \%)NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ в электролизерах на силу тока от 20 до 100 А.

5.2.1 Методика электролизных испытаний

Расплавы готовили по методике, описанной в пункте 1.4. Электролиз расплавов вели в электролизерах, общая схема которых приведена на рисунке 5.9. Для электролиза использовали графитовый анод (марка МПГ-8) 11 и алюминиевый катод 6 (марка АВЧ), размещенный на дне графитового тигля 3 (марка МПГ-8) в охранном алуновом контейнере 5. Подвод тока к катоду осуществляли через дно и стенки графитового тигля с помощью нихромового токоподвода 1. Температуру электролита контролировали с помощью термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США) и термопары S-типа, которую периодически погружали в расплав. Электролиз проводили в гальваностатических условиях с использованием блока питания GW Instek psw 30-72. Напряжение фиксировали мультиметром APPA 109N, который подключали к компьютеру. Катодную плотность тока выбирали на основании ранее проведенных электрохимических измерений в исследуемых расплавах. Периодическую загрузку Sc_2O_3 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 лигатуры Al-Sc – в стальную.

Элементный состав полученных лигатур определяли с помощью оптического эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США). Структуру сплавов и распределение скандия в лигатурах анализировали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5900LV (Jeol, Япония) с системой волнодисперсионного микроанализа INCA Energy 250, INCA Wave 500 (Oxford Instruments, Великобритания) (SEM-EDX анализ). Перед этим из полученных слитков при помощи режущего и шлифовального станков изготавливали шлифы (Struers, Дания).



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

Рисунок 5.9 – Схема электролизера для синтеза лигатур Al-Sc

5.2.2 Влияние условий электролиза на содержание и извлечение Sc в лигатуру Al-Sc

С целью изучения влияния параметров электролиза (длительность, катодная плотность тока) на содержание скандия в получаемых лигатурах были проведены электролизные испытания при варьировании одного параметра в электролизере на силу тока до 20 А с добавкой 4 и 6 мас.% Sc_2O_3 в расплав (см. таблицу 5.2). На основании ранее полученных результатов электрохимических измерений, для электролиза были выбраны плотности тока от 0.5 до 1 А/см².

В графитовый тигель электролизера загружали 400 г электролита $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$, после чего печь с электролизером нагревали до плавления солей. После этого в расплавленный электролит загружали 400 г алюминия (марка АВЧ), выдерживали смесь до достижения рабочей температуры ($800 \pm 4^\circ\text{C}$) разогрева ее рабочей температуры в реакторе осуществляли электролиз. В течении электролиза отбирали пробы металла и электролита.

На рисунке 5.10 показано изменение напряжения на электролизере (U , В) в ходе электролиза расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с разовой добавкой 4 мас.% Sc_2O_3 , при плотности тока 0.5 А/см² (№1 в таблице 5.2), а на рисунке 5.11 – содержание скандия в

лигатуре и расплаве. На зависимости изменения напряжения (U , В) наблюдаются резкие скачки значений до величин ~ 1.35 - 1.53 В, связанные с отключением тока и пробоотбором. При электролизе исследуемого расплава содержание скандия в алюминии увеличивается, а в расплаве – снижается (см. рисунок 5.11).

Таблица 5.2 – Параметры и результаты получения лигатур Al-Sc электролизом расплава KF-(10 мас.%)NaF-AlF₃-Al₂O₃-Sc₂O₃ с $([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.5$ при температуре 800°C

№ п/п	Задано Sc ₂ O ₃ в расплаве, мас.% (г)	Катодная плотность тока, А/см ²	τ , мин	U , В	Получено Sc в Al, мас.%	Извлечение Sc из Sc ₂ O ₃ в Al, %
1	4 (16)	0.5	180	3.47...4.45	1.52	58.3
2	6 (24)	0.63	252	4.03...5.90	2.20	56.2
3	6 (24)	0.5	180	3.78...4.79	1.94	49.6
4	4 (16)	0.63	240	4.56...7.84	1.67	64.0
5	4 (16)	1	240	4.44...6.90	1.95	74.8
6	4 (16)	1	180	4.62...7.09	1.89	72.5
7	4 (16)	1	120	4.41...7.21	1.76	67.5
8	4 (16)	1	60	4.71...6.87	1.56	59.8
9	6 (24)	1	60	4.21...4.94	1.88	48.1
10	6 (24)	1	120	4.53...5.85	2.25	57.5
11	6 (24)	1	180	4.41...7.62	2.41	61.6

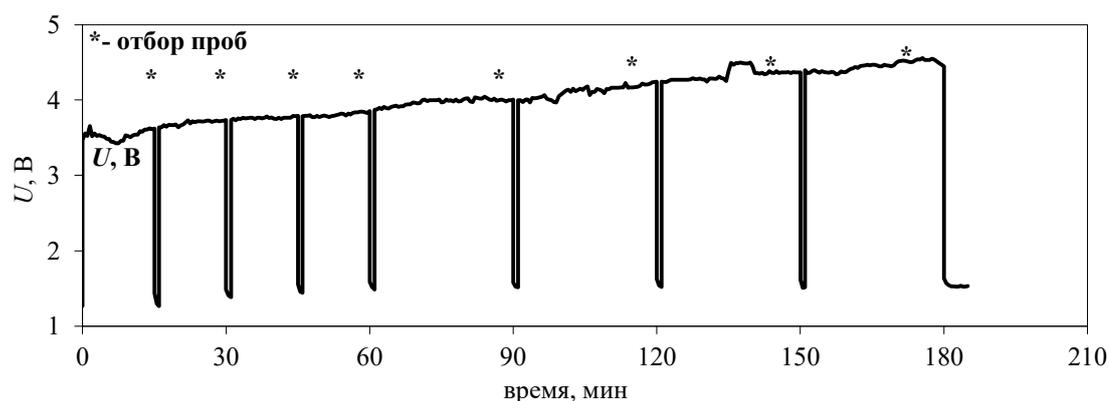


Рисунок 5.10 – Изменение напряжения при электролизе расплава KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃-Sc₂O₃ с 4 мас.% Sc₂O₃ при катодной плотности тока 0.5 А/см² температуре 800°C

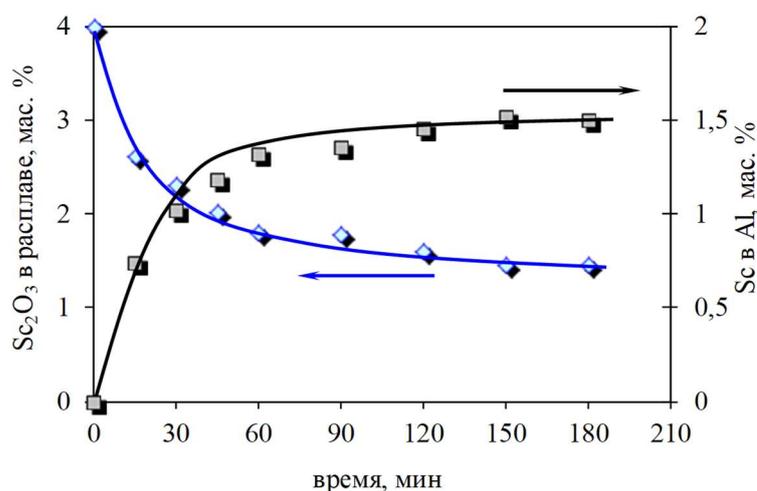
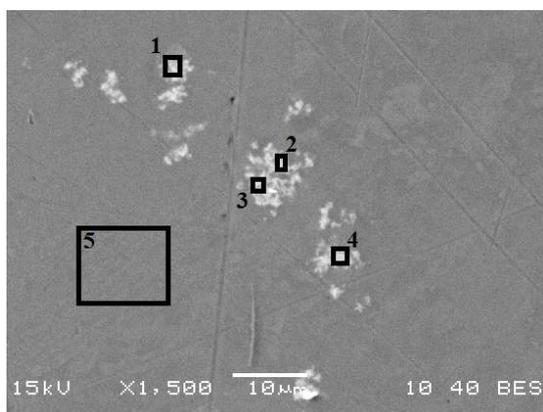


Рисунок 5.11 – Изменение содержания скандия в алюминии и Sc_2O_3 в расплаве при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с 4 мас.% Sc_2O_3 при катодной плотности тока 0.5 A/cm^2 температуре 800°C

Из рисунка 5.11 видно, что основное изменение содержания скандия в алюминии (и расплаве) происходит за первые 60 мин синтеза, а достигнутое содержание скандия в алюминии (1.51 мас.%) больше, чем в условиях алюминотермического синтеза (0.92 мас.%) при одинаковом содержании Sc_2O_3 в расплаве (4 мас.%).

На рисунке 5.12 приведена микрофотография лигатуры Al-Sc с содержанием скандия 1.51 мас.% (по данным химического анализа), полученной в ходе электролиза расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с 4 мас.% Sc_2O_3 при катодной плотности тока 0.5 A/cm^2 температуре 800°C . На ней видны области с повышенным содержанием скандия, представляющие собой фазы интерметаллидных соединений.



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 5.12 – SEM-EDX анализ лигатуры Al-Sc с 1.51 мас.% скандия, полученной при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с 4 мас.% Sc_2O_3 при катодной плотности тока 0.5 A/cm^2 температуре 800°C

При увеличении начальной концентрации Sc_2O_3 в расплаве до 6 мас.%, а плотности тока до 0.63 A/cm^2 (№2 в таблице 5.2) напряжение на электролизере составило в диапазоне 4.2-5.9 В (см. рисунок 5.13), при этом уже спустя 120 мин электролиза содержание скандия в лигатуре Al-Sc составило 2.0 мас.%, после чего повышалось незначительно (см. рисунок 5.14). В ходе электролиза содержание скандия в слитках лигатуры Al-Sc достигло 2.2 мас.%, что в 2.3 превышает чем при алюминотермическом синтезе (см. рисунок 4.29).

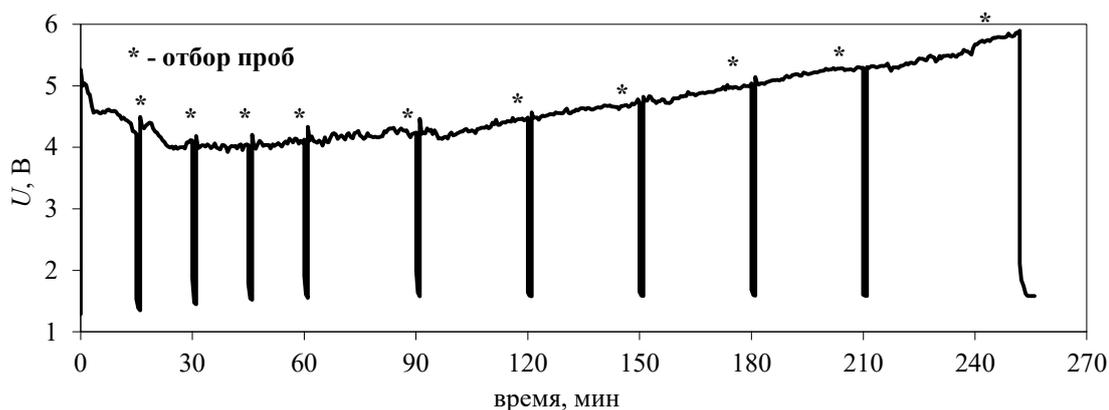


Рисунок 5.13 – Изменение напряжения при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с 6 мас.% Sc_2O_3 при катодной плотности тока 0.63 A/cm^2 температуре 800°C

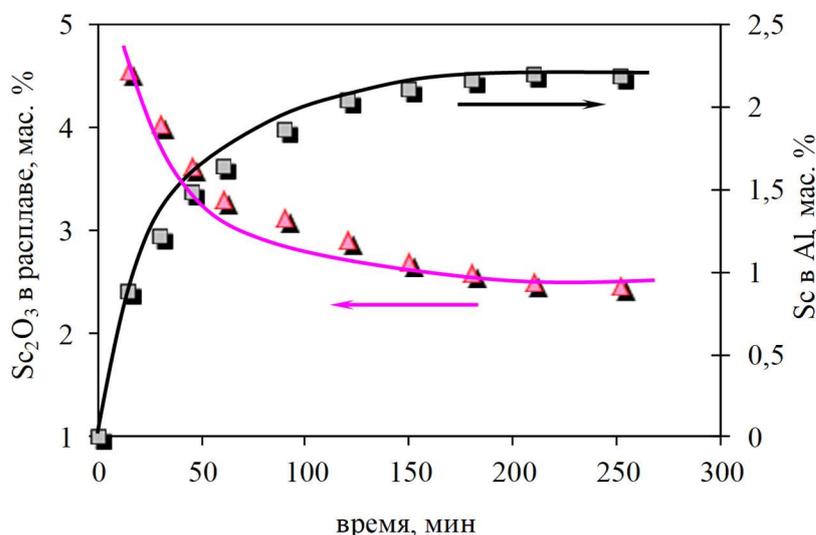


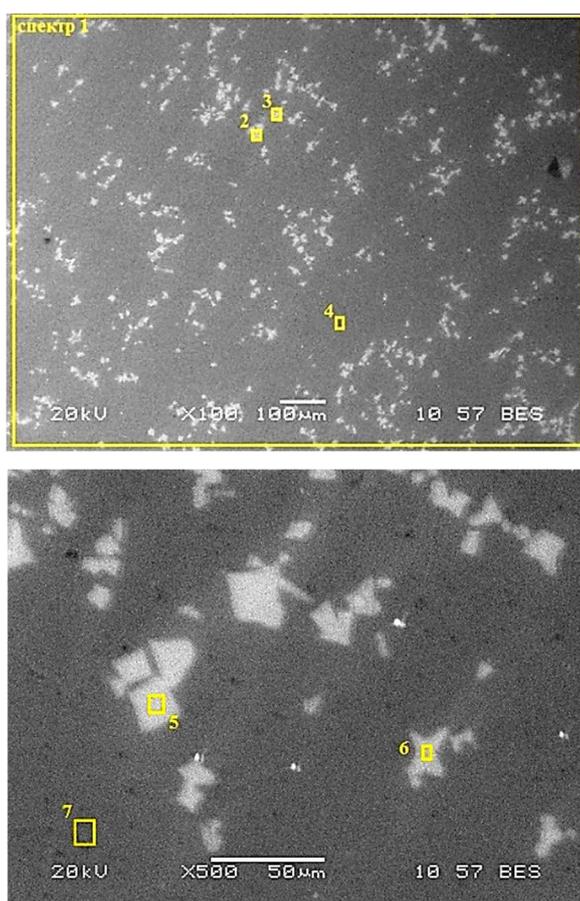
Рисунок 5.14 – Изменение содержания скандия в алюминии и Sc_2O_3 в расплаве при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с 6 мас.% Sc_2O_3 при катодной плотности тока 0.63 A/cm^2 температуре 800°C

Из анализа результатов можно отметить, что при изменении параметров электролиза общие закономерности процесса сохраняются. А именно:

- напряжение на электролизере в ходе электролиза повышается с ~4.2 до 5.9 В, что обусловлено расходом кислородсодержащих электроактивных ионов в расплаве;

- потенциал алюминиевого катода при отключении тока повышается с 1.29 до 1.59 В, что обусловлено ростом концентрации и активности скандия в алюминии и изменением равновесного потенциала последнего.

Микроструктура лигатуры Al-Sc с содержанием скандия 2.2 мас.%, полученной в ходе электролиза расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с 6 мас.% Sc_2O_3 при температуре 800°C представлена на рисунке 5.15. На поверхности лигатуры видны равномерно распределенные фазы интерметаллидного соединения размером до 20 мкм и содержанием скандия от 20 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 5.15 – Микрофотографии и элементный состав лигатуры Al-Sc с 2.2 мас.% скандия, полученной при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с 6 мас.% Sc_2O_3 при катодной плотности тока 0.63 А/см² температуре 800°C

По аналогичной схеме были выполнены электролизные испытания при изменении параметров электролиза. Параметры и результаты выполненных экспериментов с разной катодной плотностью тока, длительностью электролиза, а также концентрацией Sc_2O_3 в

исследуемом расплаве представлены в таблице 5.2 и на рисунке 5.16. Можно отметить, что повышение катодной плотности тока, длительности электролиза, а также концентрации Sc_2O_3 в расплаве способствует повышению скандия в алюминии после электролиза. Более того, повышение плотности тока и длительности электролиза приводят к росту извлечения скандия из Sc_2O_3 в алюминий. Экспериментально показано, что в отличие от электролизных испытаний в расплавах $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с твердым вольфрамовым катодом, использование жидкометаллического алюминиевого катода позволяет повысить катодную плотность тока при электролизе до 1 A/cm^2 без каких-либо негативных эффектов, связанных с образованием твердой корки на катоде.

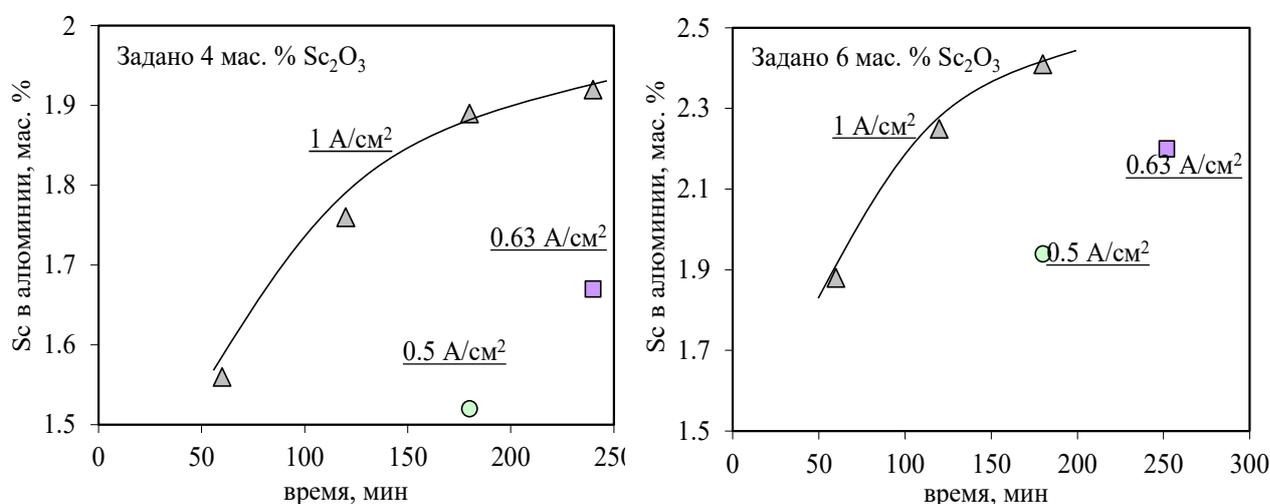


Рисунок 5.16 – Влияние катодной плотности тока и длительности электролиза расплавов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с 4 и 6 мас.% Sc_2O_3 при температуре 800°C на содержание скандия в полученных лигатурах Al-Sc

По результатам проведенных электролизных испытаний можно сделать вывод о существенном влиянии плотности тока электролиза на извлечение скандия из его оксида в алюминий. Так, при алюминотермическом синтезе лигатуры Al-Sc в расплаве $\text{KF-(10 мас.%) NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.5$) с 4 мас.% Sc_2O_3 извлечение скандия в алюминий составило 33.4 %, а содержание скандия в алюминии - 0.87 мас.% (см. рисунки 4.29 и 4.30). При электролизе того же расплава извлечение скандия в алюминий увеличивается с 58.3 до 74.8 %, а содержание скандия в алюминии с 1.52 до 1.92 мас.% при повышении катодной плотности тока с 0.5 до 1.0 A/cm^2 , соответственно (№ 1 и 5 в таблице 5.2).

5.2.3 Непрерывное получение лигатуры Al-Sc в электролизере на 20 А

Из полученных зависимостей изменения содержания скандия в алюминии при электролизе расплавов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ (см. рисунки 5.11 и 5.14) для конкретных условий электролиза (катодная плотность тока, содержание Sc_2O_3 в расплаве) может быть определено время, за которое в алюминии будет достигнуто необходимое содержание скандия. Например, согласно результатам, приведенным на рисунке 5.14, для получения лигатуры Al-Sc с содержанием скандия 2 мас.% при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 4 мас.% Sc_2O_3 при катодной плотности тока 1 A/cm^2 потребуется около 4-х часов, а для получения такой же лигатуры при электролизе расплава с 6 мас.% Sc_2O_3 – менее 2-х часов при катодной плотности тока 1 A/cm^2 . После достижения необходимого содержания скандия в алюминии электролиз может быть продолжен, если часть (например, половину) полученной лигатуры извлечь из электролизера, а оставшуюся часть металла разбавить чистым алюминием (например, в два раза).

Организация подобного электролиза была осуществлена в лабораторном электролизере на силу тока до 20 А (см. рисунок 5.9). Электролиз расплава $\text{KF-(10 мас.%)NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.5$) с 6 мас.% Sc_2O_3 при $800\text{-}820^\circ\text{C}$ периодически приостанавливали для выгрузки лигатуры из электролизера, загрузки чистого алюминия (марки АВЧ) и Sc_2O_3 . Выгрузку лигатуры Al-Sc производили с помощью танталового тигля, при этом ввиду малых размеров электролизера анод поднимали из расплава.

В таблице 5.3 приведен пример хронологического порядка основных технологических операций, периодически осуществляемых для организации непрерывного получения лигатуры Al-Sc без охлаждения расплава. В ней момент электролиза начинается с 520 минуты; до этого времени осуществляли прогрев и наплавление электролита и алюминия в тигле.

На рисунке 5.17 приведен график изменения напряжения в ходе электролиза; на нем видны просечки, связанные с отключением тока для выгрузки и загрузки материалов. По изменению напряжения в течение электролиза можно сделать вывод о стабильном протекании процесса электролиза. На рисунке 5.18 приведены изменения концентрации скандия в расплаве и в алюминии в течение электролиза по результатам анализа проб. Согласно данным, представленным на рисунке 5.16, для получения лигатуры Al-Sc с содержанием скандия 2.0 мас.% при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 6 мас.% Sc_2O_3 и катодной плотностью тока 1.0 A/cm^2 требуется 75-80 мин. Это было подтверждено результатами непрерывного электролиза (см. рисунок 5.18).

Таблица 5.3 – Технологические операции в ходе электролиза расплава $\text{KF}-(10 \text{ мас.}\%)\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$ ($([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.5$) при $800-820^\circ\text{C}$

τ , мин	t , $^\circ\text{C}$	h_p , мм	h_{Al} , мм	U , В	Технологические операции
480	821	60	52		наплавлен расплав (400 г) и алюминий (400 г), проведен очистной электролиз расплава, отобрана проба расплава (№0).
485	823				добавка 24 г (6 мас.%) Sc_2O_3 в расплав.
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_2O_3 .
608	814	58	52	4.5	прерывание электролиза.
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_2O_3 .
700	818	62	51	4.32	прерывание электролиза.
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_2O_3 .
789	817	60	52	4.2	прерывание электролиза.
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_2O_3 .
885	815	61	51	4.51	прерывание электролиза.
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_2O_3 .
972	816	59	53	4.69	прерывание электролиза.
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_2O_3 .
1060	816	61	52	4.35	прерывание электролиза.
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_2O_3 .
1153	816	61	51	4.61	прерывание электролиза.
1195	820			4.87	отобраны пробы расплава (№29) и алюминия (№30).
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_2O_3 .

1240	816	63	50	4.7	прерывание электролиза.
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	прерывание электролиза.
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	прерывание электролиза.
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

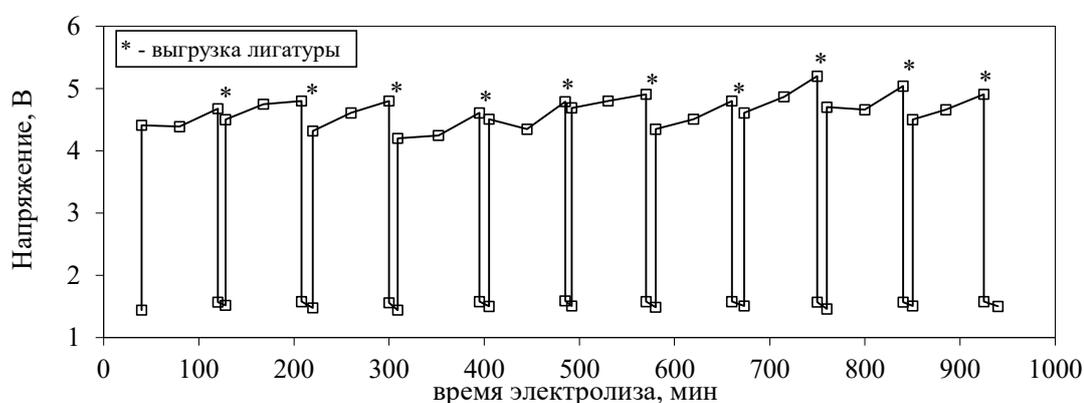


Рисунок 5.17 – Изменение напряжения при электролизе расплава KF-(10 мас.%)NaF-AlF₃-Al₂O₃ ($[(KF)+[NaF)]/[AlF_3] = 1.5$) с 6 мас.% Sc₂O₃ при 800-820°C с периодическими добавками Sc₂O₃

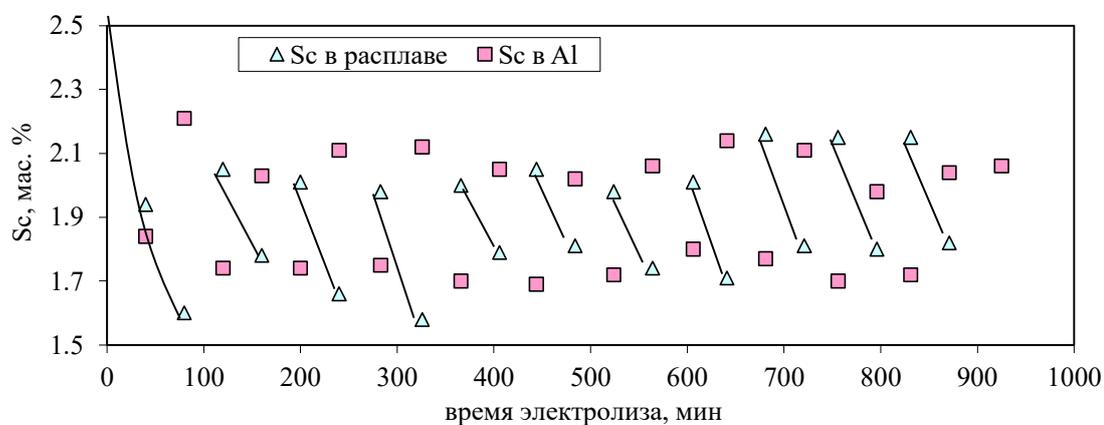


Рисунок 5.18 – Содержание скандия в расплаве и алюминии при электролизе расплава KF-(10 мас.%)NaF-AlF₃-Al₂O₃ ($[(KF)+[NaF)]/[AlF_3] = 1.5$) с 6 мас.% Sc₂O₃ при 800-820°C с периодическими добавками Sc₂O₃

Всего за время электролиза в лабораторный электролизер было загружено расплава – 520 г, алюминия – 2408 г, Sc_2O_3 – 124 г; выгружено 2478 г лигатуры Al-Sc с содержанием скандия 1.98-2.14 мас.% (см. рисунок 5.18). Доля тока, пошедшая на восстановление скандия, составила 15 %, на восстановление алюминия – 8 %. Суммарный выход по току составил 23 %, что можно объяснить сложностью организации непрерывного процесса электролиза в реакторе относительно малых размеров. Извлечение скандия из Sc_2O_3 в лигатуру составило выше 63 %. В целом, по результатам электролиза расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при 800-820°C можно сделать следующие заключения:

- выполнена экспериментальная апробация непрерывного получения лигатуры Al-Sc с содержанием скандия около 2.0 мас.% при электролизе с периодическим извлечением готовой лигатуры и загрузкой чистого алюминия и Sc_2O_3 ;
- отработан режим контроля параметров и содержания скандия в расплаве и алюминии при электролизе.

5.2.4 Непрерывное получение лигатуры Al-Sc в электролизере на 100 А

С целью масштабирования проведенных лабораторных электролизных испытаний был проведен электролиз расплава $\text{KF-(10 мас.%)NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.5$) с 6 мас.% Sc_2O_3 при 800-820°C при сохранении выбранной катодной плотности тока (1 А/см^2) в укрупненном лабораторном электролизере на силу тока до 100 А с периодической выгрузкой сплава, загрузкой чистого алюминия и Sc_2O_3 . Для электролиза использовали электролизер с внутренним тиглем диаметром 140 мм и высотой 260 мм из графита марки МПГ-8. Схема и фотография укрупненного лабораторного электролизера представлены на рисунках 5.19 и 5.20. Источником тока служил модульный выпрямитель FlexKraft 12B/1200A (KRAFT POWER CON, Швеция), позволяющий с высокой точностью проводить исследования в гальваностатическом режиме с фиксацией напряжения на электродах, времени и количества электричества.

Перед электролизными испытаниями была произведена сушка и пропитка стакана исследуемым расплавом, после чего в электролизер загрузили 2750 г предварительно приготовленного электролита, 4020 г алюминия (марки АВЧ) и 165 г Sc_2O_3 . Нагрев электролизера осуществляли с использованием терморегулятора Варта ТП-704 и хромель-алюмелевой термопары. Рабочая температура расплава установилось спустя 12 часов, после чего в расплав погрузили графитовый анод и подали ток величиной 100 А между электродами.

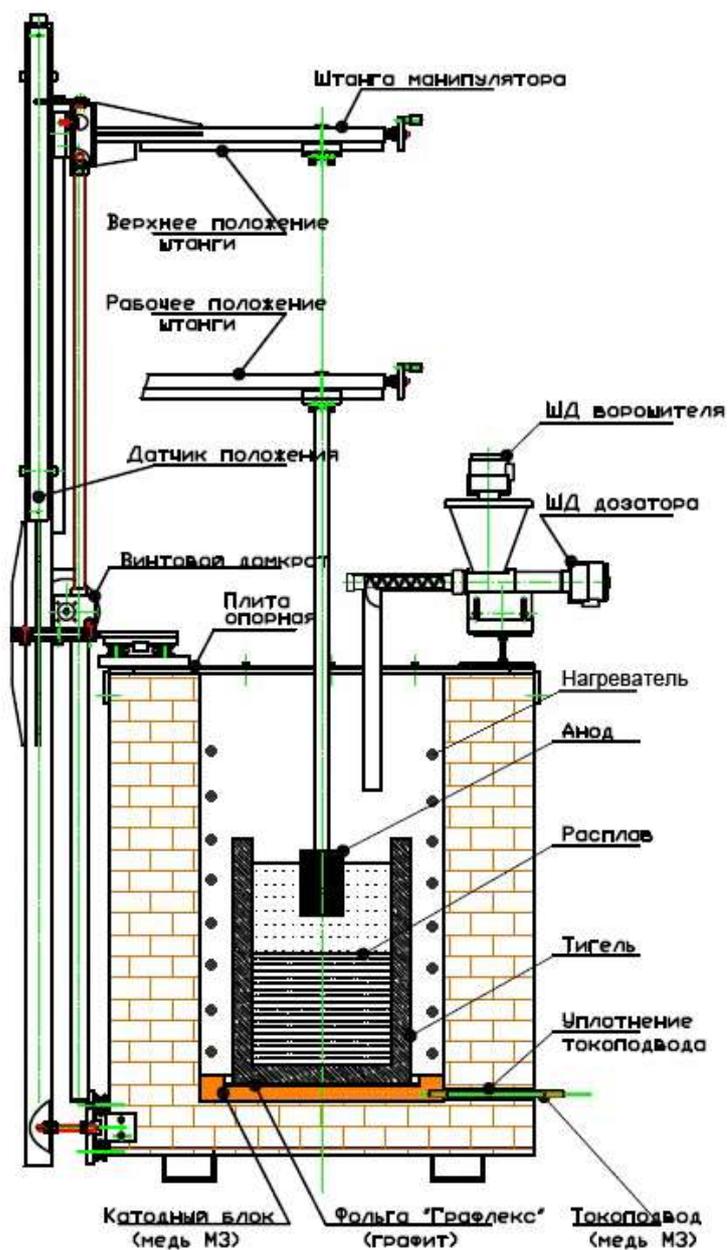


Рисунок 5.19 – Схема укрупненного лабораторного электролизера для электролиза расплавов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$



Рисунок 5.20 – Фотографии укрупненного лабораторного электролизера для электролиза расплавов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$

На основании предварительных экспериментов (см. раздел 5.2.3) было показано, что 2 мас.% скандия в лигатуре Al-Sc должно достигаться за ~250 мин электролиза расплава KF-(10 мас.%)NaF-AlF₃-Al₂O₃ ($([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.5$) с 6 мас.% Sc₂O₃ при 800-820°C и катодной плотности тока 0.65 A/cm². 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 Sc₂O₃ производили по 25 г каждые 30 мин. Выгрузку лигатуры производили с помощью танталового тигля и отливали в графитовую изложницу (см. рисунок 5.21). Электролиз при этом останавливали. Падение температуры расплава при выгрузке лигатуры и загрузке алюминия достигало 70°C. Электролиз возобновляли при достижении рабочей температуры.



Рисунок 5.21 – Типичные отливки лигатуры Al-Sc в графитовой изложнице и после рекристаллизации

На рисунке 5.22 представлено изменение содержания скандия в алюминии и 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 Sc₂O₃ после 14 часов электролиза снизили. Соответственно, содержание скандия в лигатуре снизилось и составило от 1.97 до 2.06 мас.% (см. рисунок 5.22). 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.% (см. рисунок 5.22). 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.% (см. рисунок 5.22). В результате было получено еще 12.3 кг лигатуры с содержанием скандия от 1.98 до 2.10 мас.%.

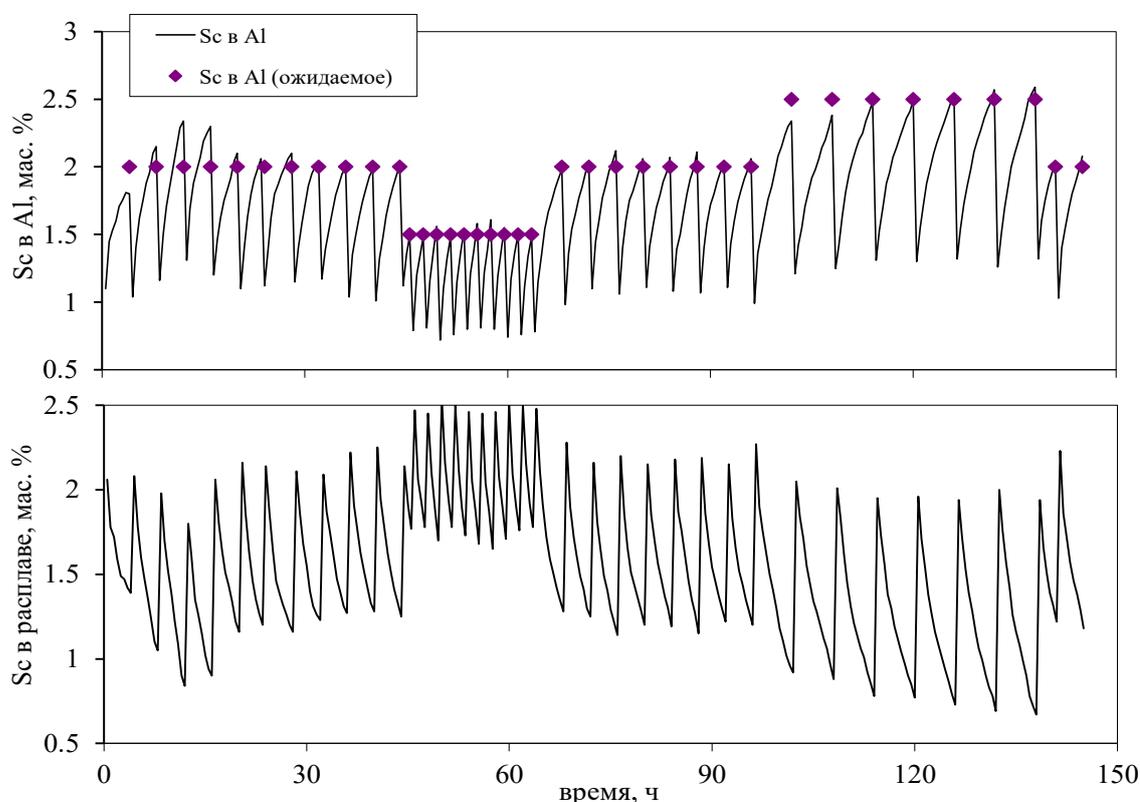


Рисунок 5.22 – Изменение содержания скандия в алюминии и расплаве при электролизе расплава $\text{KF}-(10 \text{ мас.}\%)\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.5$) с непрерывным получением лигатур Al-Sc с содержанием скандия от 1.5 до 2.5 мас.%

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.% (см. рисунок 5.22). Заключительные выгрузки лигатуры осуществляли через 240 мин, и содержание скандия в них составило 2.04 мас.%.

На рисунке 5.23 представлено изменение содержания K, Na и Al в расплаве, а на рисунке 5.24 - напряжение 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 свыше 50 кг лигатуры. Извлечение скандия из его оксида в алюминий составило выше 80 %, катодный выход по току - 69.2 %.

Химический состав лигатуры Al-Sc с 2 мас.% скандия (мас. %): скандия – 1.99-2.12; железа – 0.006; кремния – 0.007; меди – менее 0.001; натрия – 0.0002; лития – не более 0.0001; калия – 0.0003. Содержание скандия и примесей в получаемых слитках соответствует лигатуре AlSc2, соответствующей отечественным и зарубежным стандартам [337].

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.%).

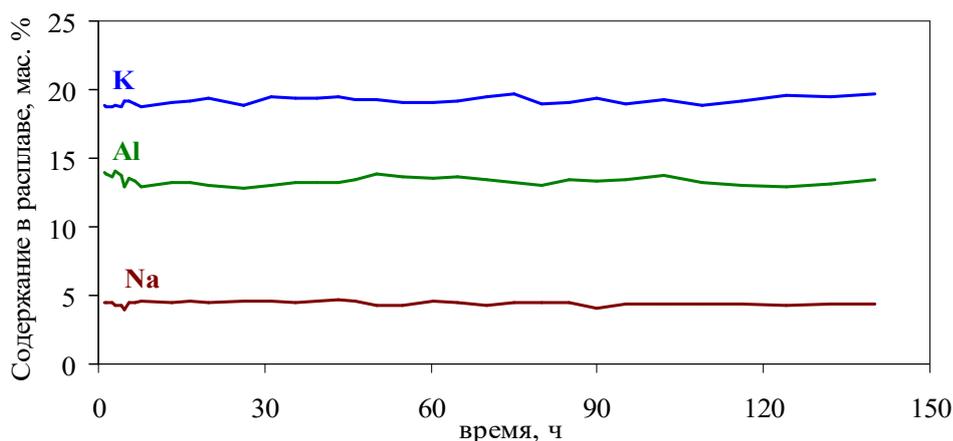


Рисунок 5.23 – Изменение содержания элементов (Na, Al, K) в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при его электролизе с непрерывным получением лигатур Al-Sc с содержанием скандия от 1.5 до 2.5 мас.%

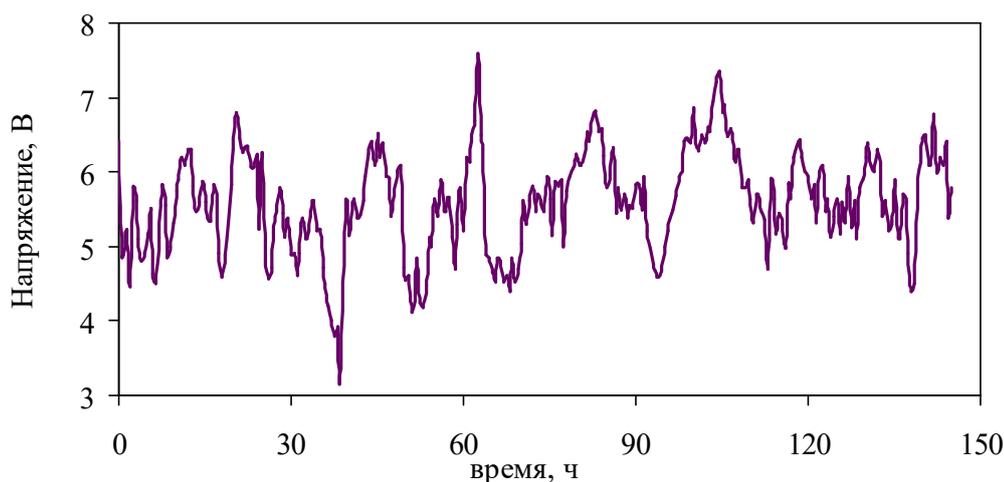


Рисунок 5.24 – Изменение напряжения между анодом и катодом при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с непрерывным получением лигатур Al-Sc с содержанием скандия от 1.5 до 2.5 мас.%

5.2.5 Структура полученных сплавов и лигатур Al-Sc

В результате серии алюминотермических и электролизных испытаний были получены сплавы и лигатуры Al-Sc с содержанием, мас. %: Sc – до 2.5. Типичные микрофотографии сплавов и лигатур Al-Sc, полученных алюминотермически и при электролизе расплава $\text{KF}-(10 \text{ мас. \%})\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.5$) с 6 мас. % Sc_2O_3 при температуре 800-820°C приведены на рисунках 5.25 и 5.26. 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. %.

На рисунке 5.26 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 $\text{KF}-(10 \text{ мас. \%})\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.5$) 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 Al_3Sc . Это согласуется с фазовой диаграммой равновесий в системе Al-Sc [54, 380] и вышеустановленными закономерностями электровосстановления скандия из исследуемых расплавов.

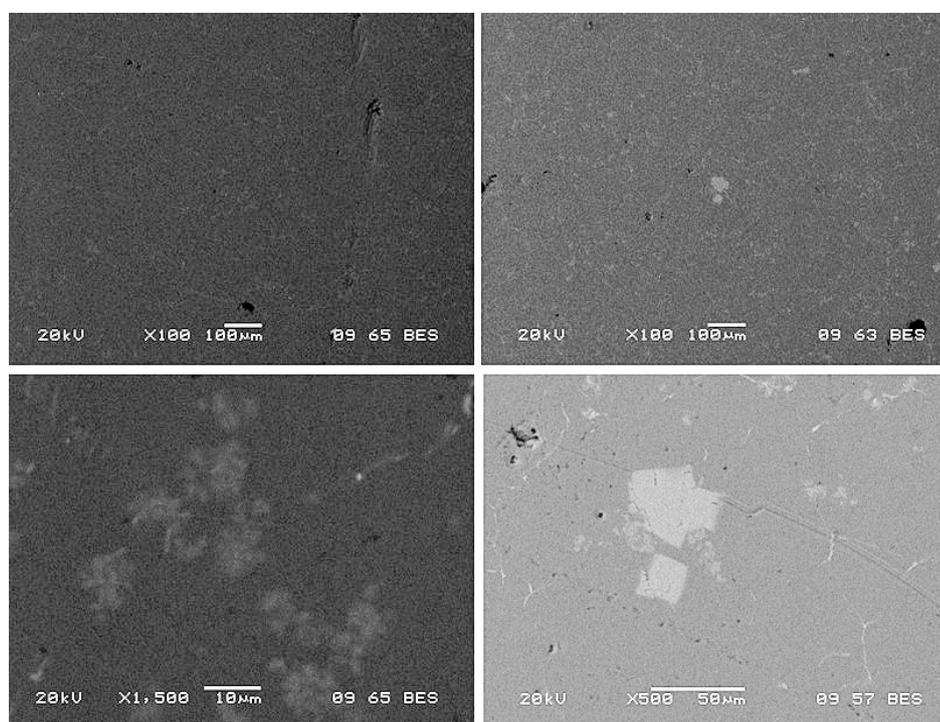


Рисунок 5.25 – Микрофотографии лигатуры Al-Sc с содержанием скандия 1.5 мас. %, полученной при электролизе расплава $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ с 6 мас. % Sc_2O_3 при температуре 800-820°C

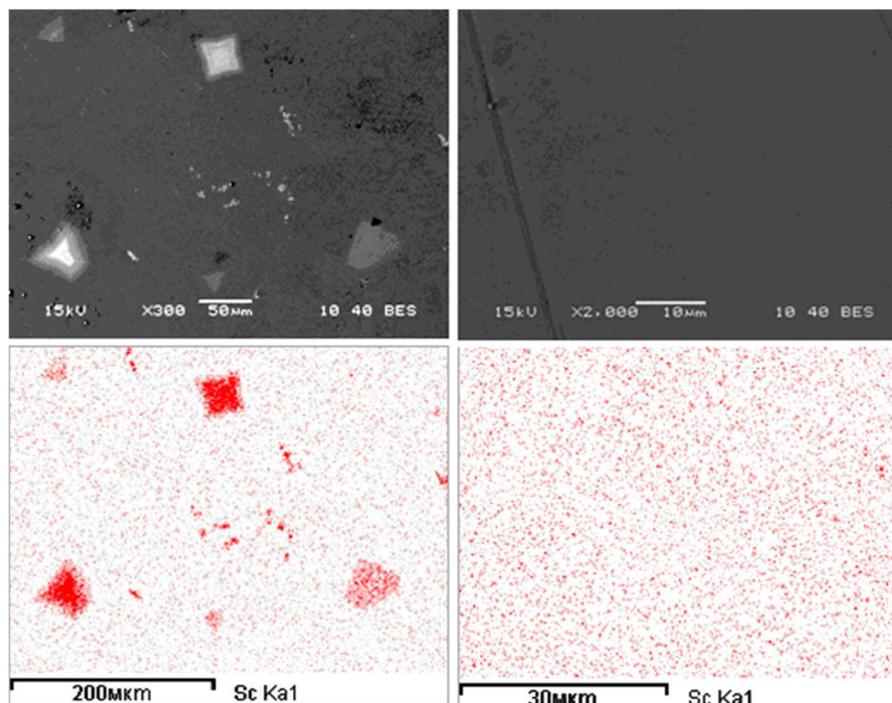


Рисунок 5.26 – Микрофотографии и карты распределения скандия в образцах Al-Sc с содержанием 2.0 и 0.5 мас.% скандия, полученных алюминотермически и при электролизе в расплавах $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при 800-820°C

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 сплавов и лигатур Al-Sc представлены в таблице 5.4. 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.

Микротвердость интерметаллидных соединений достигает 300-330 (по Виккерсу) при нагрузке 0.01, при этом увеличение нагрузки может приводить к их разрушению (см. рисунок 5.27). Для усреднения и корректировки состава, а также улучшения распределения скандия в лигатурах Al-Sc, получаемых в промышленных условиях, может быть применена стандартная операция рекристаллизации [382, 383] при температуре 900-1000°C.

В работе [263] более подробно изучена микроструктура и установлена модифицирующая способность полученной Al-Sc с содержанием 2 мас.% при разбавлении ее в алюминиевом сплаве.

Таблица 5.4 – 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 [384]
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)

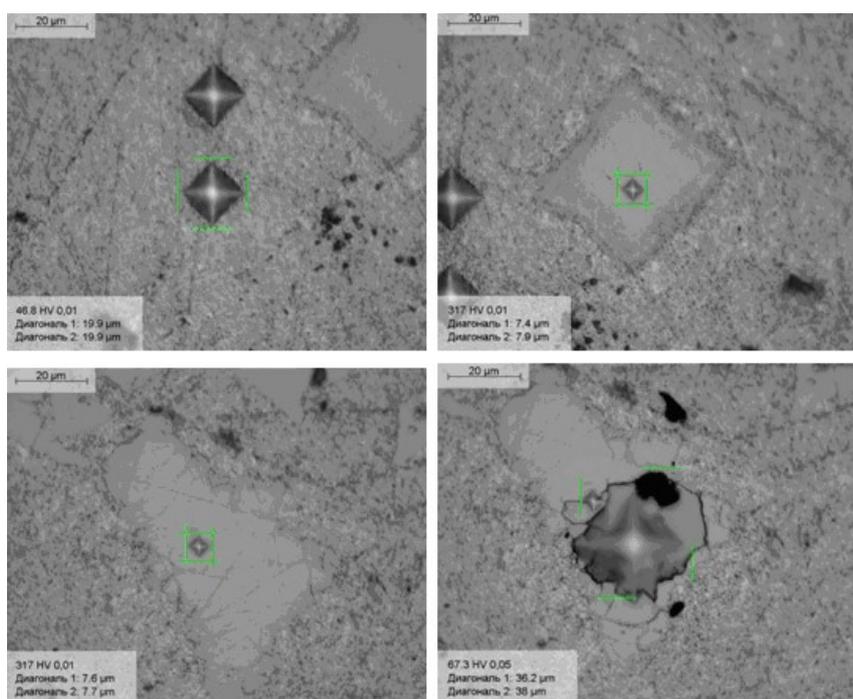


Рисунок 5.27 – Измерение микротвердости лигатуры Al-Sc с содержанием скандия 2.0 мас.%, полученной при электролизе расплава $\text{KF}-(10 \text{ мас. \%})\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$ ($([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.5$) при температуре 800-820°C

5.3 Сравнительный анализ способов получения лигатур Al-Sc

Из вышеизложенных результатов можно сделать вывод, что получение лигатур Al-Sc с содержанием скандия 2 мас.% при электролизе легкоплавких оксидно-фторидных расплавов $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ с добавками Sc_2O_3 является перспективным способом наряду с их алюминотермическим получением. В таблице 5.5 приведено сравнение некоторых технологических параметров алюминотермического и предлагаемого способов получения лигатур Al-Sc. Из нее видно, что в обоих случаях электроэнергия будет тратиться: на разогрев индукционной печи в алюминотермическом способе и на разогрев расплава и электролиз в

предлагаемом способе. При этом основным преимуществом предлагаемого способа можно считать отсутствие большого объема отходов, за исключением парниковых газов CO и CO₂ в случае, если будет использоваться углеродный анод. Однако, как было показано в работах [114, 125], температура электролиза (800°C) позволяет использовать кислородвыделяющие малорасходуемые аноды при осуществлении способа.

Таблица 5.5 – Сравнение способов получения лигатур Al-Sc

	Алюминотермическое восстановление [273]	Электролиз 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 и выше
Извлечение Sc, %	70-90 (преимущественно)	90-95
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
Недостатки	- большие объемы солевых отходов и необходимость регенерации флюса KCl-NaF-AlF ₃ ; - использование относительно дорогого ScF ₃	- необходимость разработки электролизера

5.4 Разработка основ технологии получения лигатур Al-Sc

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

Предлагаемая технология производства лигатур Al-Sc с содержанием скандия от 1.5 до 2.5 мас.% включает алюминотермическое восстановление Sc₂O₃, растворенного в расплавах на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃ при температуре 800-820°C, при этом оксид постоянно или периодически загружают в расплав, а полноту извлечения и необходимое содержание скандия в алюминии обеспечивают за счет электролитического разложения Al₂O₃, образующегося в ходе взаимодействия алюминия с Sc₂O₃.

Сущность способа заключается в том, что при добавлении Sc₂O₃ в расплав на основе системы KF-AlF₃ происходит растворение оксида с образованием фторидных и оксидно-

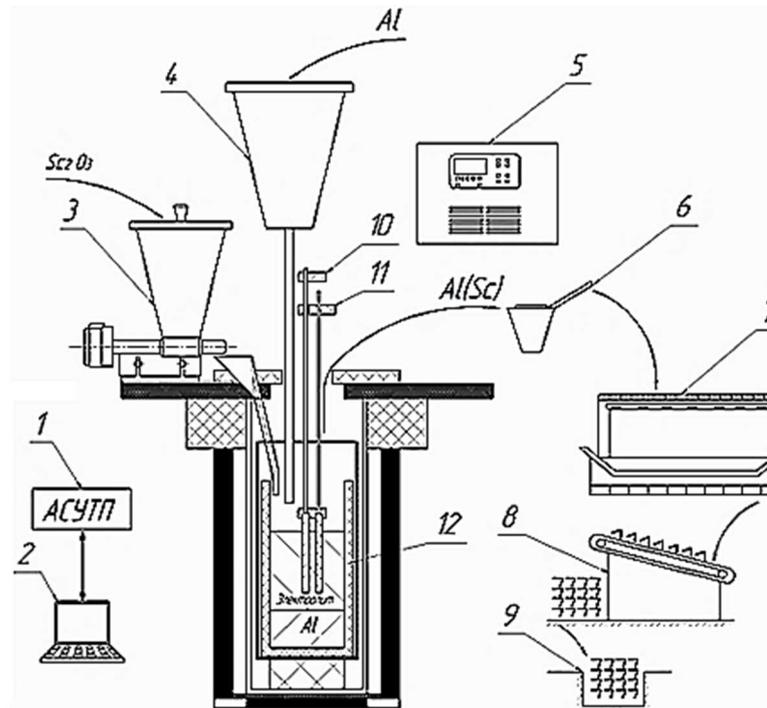
фторидных скандийсодержащих ионов, которые вступают в реакцию с алюминием, находящимся в контакте с расплавом. При этом, в зависимости от ряда факторов, не исключается прямое взаимодействие нерастворенного Sc_2O_3 с алюминием. В результате часть скандийсодержащих ионов или оксида восстанавливаются до скандия, причем, с точки зрения термодинамических расчетов, до скандия в виде интерметаллидного соединения Al_3Sc , которым насыщается зона алюминиотермической реакции и приповерхностный слой алюминия. Благодаря высокой температуре, фазы Al_3Sc распределяются по объему алюминия, образуя, в соответствии с фазовой диаграммой [380] смесь истинного раствора Al-Sc с включениями Al_3Sc . Для улучшения модифицирующей способности лигатуры рекомендуется выдерживать такую смесь в жидком состоянии как можно меньше, однако минимальное время выдержки зависит от момента достижения необходимой концентрации скандия в ней (2 мас.%). С целью ускорения процесса перехода скандия из оксида в алюминий, расплав на основе системы KF- AlF_3 подвергают электролизу, при этом происходит:

- электролитическое разложение продукта алюминиотермического восстановления Sc_2O_3 , которым является Al_2O_3 ;
- электролитическое разложение Sc_2O_3 .

Оба эти процесса приводят к ускорению процесса перехода скандия в алюминий, поэтому электролиз является неотъемлемым условием для оптимизации способа синтеза лигатуры. Более того, за счет постоянной регенерации состава расплавленного электролита (поддержание концентрации в нем оксида) обеспечивается возможность получения лигатуры Al-Sc в условиях непрерывного производства. Для этого часть получаемой лигатуры необходимо извлечь из электролизера, а оставшуюся часть лигатуры разбавить чистым алюминием.

Ранее в работе было отмечено, что использование именно расплавов на основе системы на основе системы KF- AlF_3 обеспечивает высокую производительность процесса, поскольку расплавы обладают высокой растворимостью и скоростью растворения оксидов. При этом температура их электролиза (800-820°C) позволяет существенно снизить энергозатраты в сравнении с существующими способами, осуществляемыми при 910-1000°C.

Наплавление расплава на основе системы KF- AlF_3 и алюминия, восстановление Sc_2O_3 , электролитическое разложение образовавшегося Al_2O_3 , получение лигатуры Al-Sc с содержанием скандия от 1.5 до 2.5 мас.% производится на оборудованном электролизном участке, схема которой представлена на рисунке 5.28.



1 – АСУТП; 2 – ПК; 3 – дозатор оксида скандия; 4 – бункер с чистым алюминием; 5 – источник напряжения/тока; 6 – вакуумный ковш; 7 – миксер; 8 – изложницы; 9 – готовая лигатура; 10 – токоподвод к аноду; 11 – токоподвод к катоду; 12 – графитовый контейнер

Рисунок 5.28 – Аппаратурная схема участка с электролизером для получения лигатуры Al-Sc

Технологическая схема производства лигатуры Al-Sc приведена на рисунке 5.29. Она подразумевает следующие основные операции:

- Конструирование и подготовка электролизера. Включает операции, связанные с прокалкой, пропиткой электролизера.
- Приготовление электролита
- Очистительный электролиз электролита.
- Плавление алюминия и электролита.
- Загрузка Sc_2O_3 . В зависимости от токовой нагрузки и катодной плотности тока в расплавленный электролит вводят Sc_2O_3 в количестве 3-4 мас.% от массы расплава.
- Электролиз расплава на основе системы KF-AlF_3 с периодической подгрузкой Sc_2O_3 при температуре 800-820°C.
- Отбор проб на анализ. Перед выгрузкой лигатуры Al-Sc отбирают пробы расплава и алюминия для выполнения элементного экспресс-анализа.
- Выгрузка лигатуры Al-Sc. По достижении необходимого содержания скандия в лигатуре Al-Sc проводят его частичную выгрузку при помощи вакуумного ковша. Лигатуру перемещают в миксер.

- **Корректировка состава лигатуры.** Корректировку состава конечной лигатуры производят на основании химического анализа отдельных слитков лигатуры. Корректировку осуществляют путем введения в нее алюминия или лигатуры Al-Sc с повышенным содержанием скандия.
- **Розлив лигатуры в изложницы.** Разливку лигатуры осуществляют в металлические водоохлаждаемые изложницы после чего извлекают и перемещают на склад.
- **Загрузка алюминия.** Электролиз прерывают. Чистый алюминий загружают в расплавленный электролит из бункера, и после достижения температуры расплава в 800-820°C возобновляют электролиз.

Начиная с пункта загрузки Sc_2O_3 операции повторяют до наработки необходимого количества лигатуры. Для наработки лигатуры с необходимым содержанием скандия регулируют количество загружаемого Sc_2O_3 оксидом скорости загрузки

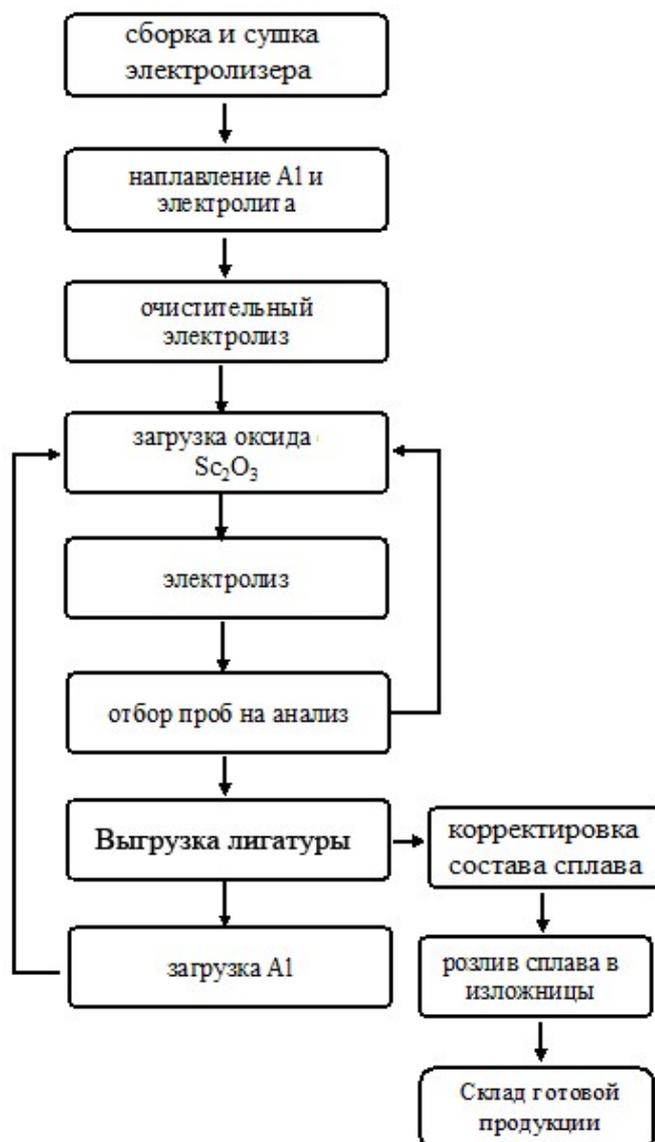


Рисунок 5.29 – Технологическая схема производства лигатуры Al-Sc

5.5 Заключение к главе 5

По результатам электрохимических измерений в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками Sc_2O_3 при температурах 750 и 800°C выбраны параметры совместного электроосаждения алюминия и скандия для проведения электролизных испытаний.

В результате электролиза данных расплавов в электролизере с вертикальным вольфрамовым катодом и углеродным анодом показано, что преимущественным катодным продуктом является соединение Al_3Sc , а содержание скандия в катодном продукте составляет 27.2 мас.%. Определены доли тока на восстановление алюминия и скандия при их совместном электровосстановлении, которые составили 65.2 % и 14.5 %, соответственно.

Выполнена серия экспериментов, включающая электролиз расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 4 и 6 мас.% Sc_2O_3 с использованием жидкометаллического алюминиевого катода при катодной плотности тока от 0.5 до 1.0 А/см² и температуре 800-820°C. Определено влияние основных параметров (длительность синтеза, содержание Sc_2O_3 в расплаве, состав и температура расплава, катодная плотность тока) на содержание и извлечение скандия из его оксида при электролизе исследуемого расплава, а также подобраны параметры непрерывного получения лигатур Al-Sc с содержанием 2 мас.% скандия при электролизе расплава $\text{KF-(10 мас.%)NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 6 мас.% Sc_2O_3 в лабораторных электролизерах. В серии экспериментов отработан порядок технологических операций для осуществления непрерывного получения лигатуры Al-Sc с заданным содержанием скандия.

Выполнено масштабирование способа непрерывного получения лигатуры Al-Sc при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 6 мас.% Sc_2O_3 в лабораторных электролизерах на силу тока 100 А. Показана возможность управления содержанием скандия в диапазоне от 1.5 до 2.5 мас.%. В результате наработаны партии лигатуры Al-Sc с разным содержанием скандия общей массой более 50 кг, изучены некоторые особенности микроструктуры сплавов и лигатур Al-Sc, полученных алюминотермически и с применением электролиза.

Приведена принципиальная и аппаратная схема и научно-практические основы новой технологии получения лигатур Al-Sc при электролизе легкоплавких оксидно-фторидных расплавов на основе системы $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$. Проведен сравнительный анализ параметров имеющегося алюминотермического способа и разработанного способа получения лигатур Al-Sc. Показана экономическая эффективность и реализуемость разрабатываемой технологии непрерывного получения стандартизированной лигатуры Al-Sc.

С учетом разработанных научно-практических основ совместно с ООО «РУСАЛ ИТЦ» смонтирована и апробирована установка для опытно-промышленного производства лигатуры Al-Sc с содержанием скандия от 1.5 до 2.0 мас.% (см. Приложение А).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложены новые конструкции алюминиевого и газового CO/CO₂ электродов для электрохимических измерений в оксидно-фторидных алюминийсодержащих расплавах. Показана стабильность, воспроизводимость и обратимость потенциалов электродов предложенных конструкций в расплавах на основе систем KF-AlF₃-Al₂O₃ и NaF-AlF₃-Al₂O₃ в диапазоне температур от 700 до 960°C. После установления значение потенциала алюминиевого электрода стабилизируется в пределах ± 0.008 В и воспроизводится при повторном использовании электрода. Капсулированный газовый CO/CO₂ электрод предложенной конструкции обладает наибольшей стабильностью потенциала.

2. Установлены закономерности анодных процессов на углеродных (стеклоуглерод, спектрально чистый углерод) и кислородвыделяющих (платина, золото) анодах в расплавах на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃ при варьировании мольного отношения [KF]/[AlF₃], добавок солей LiF и NaF, содержания Al₂O₃ и температуры (700-800°C). Показано, что наиболее заметное влияние на перенапряжение анодного процесса на стеклоуглероде оказывают температура, концентрация Al₂O₃ в расплаве и мольное отношение [KF]/[AlF₃].

3. Предложено теоретическое описание анодных процессов на углеродных анодах и платине, сопровождающихся двумя электрохимическими стадиями: образованием промежуточного адсорбированного соединения на поверхности анода (C_xO, Pt_xO) и его электрохимической десорбцией. При этом анодный процесс на платине характеризуется наличием физической стадии разложения промежуточного соединения Pt_xO, которая приводит к ускорению анодного процесса.

4. Установлены закономерности электровосстановления алюминия из расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃ и KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃. Показано, что процесс электровосстановления ионов алюминия не является электрохимически обратимым, и скоростьюопределяющим является отвод продуктов катодного процесса от поверхности электрода и релаксация равновесия между электроактивными алюминийсодержащими ионами. Показано, что электролиз расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃ и KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ необходимо вести при плотности тока не выше 0.4-0.6 А/см² и температуре не ниже 725-750°C; превышение катодной плотности тока приводит к формированию на катоде твердой оксидно-солевой корки, приводящей к уменьшению катодного выхода по току и нарушению электролиза.

5. Предложен новый способ производства лигатур алюминия при электролизе легкоплавких оксидных расплавов на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃ в области температур от 750 до 800°C. Установлены закономерности электровосстановления алюминия и легирующего элемента на твердых катодах из расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃ с добавками Sc₂O₃, ZrO₂, B₂O₃ и

SiO_2 , а также закономерности алюминотермического восстановления Sc_2O_3 и ZrO_2 в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

6. Определены потенциалы (относительно алюминиевого электрода) и токи электровосстановления легирующего элемента и алюминия на твердом катоде в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 750°C : $-(0-0.4)$ В до 0.4 A/cm^2 для алюминия; $0.6-0.8$ В и до 0.3 A/cm^2 для бора; $0.55-0.15$ В и до 0.12 A/cm^2 для кремния; $0-0.2$ В и до 0.5 A/cm^2 для циркония и $-(0.5-0.7)$ В и до 0.7 A/cm^2 для скандия. Показано, что электролиз расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ способствует повышению извлечения циркония и скандия из их оксидов при алюминотермическом синтезе с 60-80 до 92-98 % и с 25-55 до 35-70 %, соответственно.

7. Выполнены электролизные испытания в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ использованием жидкометаллического алюминиевого катода при катодной плотности тока от 0.5 до 1.0 A/cm^2 и температуре $800-820^\circ\text{C}$. Определено влияние основных параметров электролиза на содержание и извлечение скандия из Sc_2O_3 при электролизе; обоснованы параметры непрерывного получения лигатур Al-Sc с содержанием 2 мас.% скандия. Показана возможность масштабирования процесса непрерывного получения лигатуры Al-Sc с заданным содержанием скандия от 1.5 до 2.5 мас.% при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ в лабораторных электролизерах на силу тока до 100 А.

8. Приведена принципиальная и аппаратная схема и разработаны научно-практические основы новой технологии получения лигатур Al-Sc при электролизе легкоплавких оксидно-фторидных расплавов на основе системы $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inoue, A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems / A. Inoue // *Progress in Materials Science*. – 1998. – V. 43. – P. 365–520.
2. Ma, Z.Y. Recent advances in friction stir welding/processing of aluminum alloys: Microstructural evolution and mechanical properties / Z.Y. Ma, A.H. Feng, D.L. Chen, J. Shen // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2018. – V. 43. – P. 269–333.
3. Eskin, D.G. Mechanical properties in the semi-solid state and hot tearing of aluminium alloys / D.G. Eskin, Suyitno, L. Katgerman // *Progress in Materials Science*. – 2004. – V. 49. – P. 629–711.
4. 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.
5. Борисоглебский, Ю.В. *Металлургия алюминия* / Ю.В. Борисоглебский, Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис, Г.А. Сиразутдинов. – Новосибирск: Наука. Сиб. изд. фирма РАН, 1999. – 438 с.
6. Ветюков, М.М. *Металлургия алюминия и магния* / М.М. Ветюков, А.М. Цыплаков, С.Н. Школьников. – М.: Metallurgy, 1987. – 320 с.
7. 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. Tikhon, T. Ostvold, B. Gilbert // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V. 101. – P. 9447–9457.
8. 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.
9. Аписаров, А.П. Влияние катионного состава на физико-химические свойства расплавов для электролитического получения алюминия: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.03 / Алексей Петрович Аписаров, Екатеринбург, Ин-т высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 2007. – 108 с.
10. Zaikov, Yu. Electrolysis of aluminium in the low melting electrolytes based on potassium cryolite / Yu. Zaikov, A. Khramov, V. Kovrov, V. Kryukovsky, A. Apisarov, O. Chemesov, N. Shurov, O. Tkacheva // *Light metals*. – 2008. – P. 505–508.
11. 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.

12. Khramov, A.P. Anodic behaviour of the $\text{Cu}_{82}\text{Al}_8\text{Ni}_5\text{Fe}_5$ alloy in low-temperature aluminium electrolysis / A.P. Khramov, V.A. Kovrov, Yu.P. Zaikov, V.M. Chumarev // *Corrosion Science*. – 2013. – V. 70. – P. 194–202.
13. Goupil, G. Consolidation of mechanically alloyed Cu-Ni-Fe material by spark plasma sintering and evaluation as inert anode for aluminum electrolysis / G. Goupil, G. Bonnefont, H. Idrissi, D. Guay, L. Roue // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 580. – P. 256–261.
14. Jucken, S. Study of Cu-Ni-Fe alloys as inert anodes for Al production in low-temperature KF-AlF_3 electrolyte / S. Jucken, B. Tougas, B. Davis, D. Guay, L. Roue // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2019. – V. 50. – P. 3103–3111.
15. Gunnarsson, G. Aluminum electrolysis with multiple vertical non-consumable electrodes in a low temperature electrolyte / G. Gunnarsson, G. Oskarsdottir, S. Frostason, J.H. Magnusson // *Light metals*. – 2019. – P. 803–810.
16. 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.
17. Горланов, Е.С. Электрохимическое борирование титансодержащих углеграфитовых материалов / Е.С. Горланов, В.Ю. Бажин, А.А. Власов // *Электromеталлургия*. – 2016. – № 6. – С. 19–24.
18. Pawlek, R.P. Electrode technology for aluminum production / R.P. Pawlek // *In Essential Readings in Light Metals*. – V.4. 10.1002/9781118647745. – Ch.157.
19. Cui, P. The performance of aluminium electrolysis in a low temperature electrolyte system / P. Cui, A. Solheim, G.M. Haarberg // *Light Metals*. – 2016. – P. 383–387.
20. Yasinskiy, A. Electrolysis of low temperature suspensions: An update / A. Yasinskiy, A. Suzdaltsev, S.K. Padamata, P.V. Polyakov, Yu. Zaikov // *Light Metals*. – 2020. – P. 626–636.
21. Brown, C. Next generation vertical electrode cells / C. Brown // *JOM*. – 2000. – V. 53(5). – P. 39–42.
22. La Camera, A.F. Low temperature electrolysis of oxides / A. F. La Camera // *Light Metals*. – 1989. – P. 1095.
23. Beck, T.R. Production of aluminum with low temperature fluoride melts / T.R. Beck // *Light Metals*. – 1994. – P. 417–423
24. Пат. 5006209 US IPC C25C3/06, C25C3/08, C25C3/12, C25C3/18 Electrolytic reduction of alumina / Beck T.R. [et al.], Applicant(s): Electrochem Tech Corp (US); Brooks Rand LTD (US) – заявл. 13.02.1990; опублик. 09.04.1991.
25. Hryn, J. Initial 1000A aluminum electrolysis testing in potassium cryolite-based electrolyte / J. Hryn, O. Tkacheva, J. Spangenberg // *Light Metals*. – 2013. – P. 1289–1294.

26. Tkacheva, O. Operating parameters of aluminum electrolysis in a KF-AlF₃ based electrolyte / O. Tkacheva, J. Hryn, J. Spangenberg, B. Davis, T. Alcorn // *Light Metals*. – 2012. – P. 675–680.
27. Apisarov, A. Physical-chemical properties of the KF-NaF-AlF₃ molten system with low cryolite ratio / A. Apisarov, A. Dedyukhin, A. Redkin, O. Tkacheva, E. Nikolaeva, Y. Zaikov, P. Tinghaev // *Light Metals*. – 2009. – P. 401–403.
28. Apisarov, A. Liquidus temperatures of cryolite melts with low cryolite ratio / A. Apisarov, A. Dedyukhin, E. Nikolaeva, P. Tinghaev, O. Tkacheva, A. Redkin, Y. Zaikov // *Light Metals*. – 2010. – P. 395–398.
29. Тиньгаев, П.Е. Физико-химические свойства расплавов NaF-KF-AlF₃-CaF₂: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Павел Евгеньевич Тиньгаев, Екатеринбург, Ин-т высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 2012. –117 с.
30. Yasinskiy, A.S. Behaviour of aluminium oxide in KF-AlF₃-Al₂O₃ melts and suspensions / A.S. Yasinskiy, A.V. Suzdaltsev, P.V. Polyakov, S.K. Padamata, O.V. Yushkova // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46(8). – P. 11539–11548.
31. Dedyukhin, A.E. Influence of CaF₂ on the properties of the low-temperature electrolyte based on the KF-AlF₃ (CR=1.3) system / A.E. Dedyukhin, A.P. Apisarov, A.A. Redkin, O.Yu. Tkacheva, Yu.P. Zaikov // *Light Metals*. – 2008. – P. 509–511.
32. Dedyukhin, A. Electrical conductivity of the (KF-AlF₃)-NaF-LiF molten system with Al₂O₃ additions at low cryolite ratio / A. Dedyukhin, A. Apisarov, O. Tkacheva, A. Redkin, Yu. Zaikov, A. Frolov, A. Gusev // *ECS Transactions*. – 2008. – V. 16(49). – P. 317–324.
33. Lebedev, V.A. Efficient assessment of physico-chemical properties of the cryolite melts for research on the improvement of low-temperature aluminum electrolysis / V.A. Lebedev, A.A. Shoppert // *Solid State Phenomena*. – 2018. – V. 284. – P. 839–844.
34. Kataev, A. Interaction of B₂O₃ with molten KF-AlF₃ and KF-NaF-AlF₃ / A. Kataev, O. Tkacheva, I. Zakiryanova, A. Apisarov, A. Dedyukhin, Y. Zaikov // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – V. 231. – P. 149–153.
35. 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.
36. Rudenko, A.V. The effect of Sc₂O₃ on the physicochemical properties of low-melting cryolite melts KF-AlF₃ and KF-NaF-AlF₃ / A.V. Rudenko, O.Y. Tkacheva, A.A. Kataev, A.A. Redkin, Y.P. Zaikov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2018. – V. 54. – P. 683–689.
37. Chen, L. Solubility and dissolution behavior of ZrO₂ in KF-AlF₃ molten salts / L. Chen, J. Yang, Y. Yang, J. Yu, X. Hu, W. Tao, Zh. Wang // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – V. 347. – P. 118037.

38. Zhu, X. Solubility of Re_2O_3 (RE = La and Nd) in light rare earth fluoride molten salts / X. Zhu, Sh. Sun, Ch. Liu, G. Tu // *Journal of Rare Earths*. – 2018. – V. 36. – P. 765–771.
39. Guo, X. A critical evaluation of solubility of rare earth oxides in molten fluorides, in «Rare Earths Industry» / X. Guo, J. Sietsma, Y. Yang. – Elsevier Inc., 2016.
40. Rolin, M. Solubilité des oxydes dans la cryolithe fondue / M. Rolin, C. Bernard // *Bulletin de la Société chimique de France*. – 1963. – No. 5. – P. 1035–1038.
41. Смирнов, М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах / М.В. Смирнов. – М.: Наука, 1973.
42. Inzelt, G. Handbook of reference electrodes / G. Inzelt, A. Lewenstam, F. Scholz. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
43. Алабышев, А.Ф. Электроды сравнения для расплавленных солей / А.Ф. Алабышев, М.Ф. Лантратов, А.Г. Морачевский. – М.: Metallurgia, 1965.
44. Bard, A.J. Electrochemical methods: Fundamentals and applications / A.J. Bard, L.R. Faulkner. – 2-nd ed. – New York: John Wiley & Sons, 2001. – 833 p.
45. Степанов, В.П. Основные вопросы электрохимии расплавленных солей / В.П. Степанов. – Российская акад. наук, Уральское отд-ние, Ин-т высокотемпературной электрохимии. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012.
46. Piontelli, R. Reference electrodes and overvoltage measurements in molten salts / R. Piontelli // *Annals of N.Y. Academy of Sciences*. – 1960. – V. 79. – P. 1025–1072.
47. Ковров, В.А. Влияние катионного состава криолит-глиноземных расплавов на анодное перенапряжение / В.А. Ковров, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков, Н.И. Шуров // *Электрохимия*. – 2007. – Т. 43. – №8. – С. 957–967.
48. Thonstad, J. The decomposition voltage of aluminium reduction cells. The influence of the alumina content in the bath / J. Thonstad, A. Solbu, A. Larsen // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1971. – V. 1. – P. 261–268.
49. Thonstad, J. Anodic overvoltage on platinum in cryolite-alumina melts / J. Thonstad // *Electrochimica Acta*. – 1968. – V. 13. – P. 449–456.
50. Burgman, J.W. Aluminium/cryolite reference electrodes for use in cryolite-based melts / J.W. Burgman, J.A. Leistra, F.J. Sides // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1986. – V. 133. – P. 496–502.
51. Пат. 4764257 US IPC G01N27/30, G01N27/46 Aluminum reference electrode / Sadoway D.R., Applicant: Massachusetts Institute of Technology (US) – заявл. 03.10.1985; опубл. 16.08.1988.
52. 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. – Т. 48(12). – С. 1264–1271.

53. Пат. 2368707 РФ МПК C25C7/00 Алюминиевый электрод сравнения Зайков Ю.П. [и др.], РФ; Патентообладатель – Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской Академии наук (РФ) – заявл. 26.11.2007; опубл: 10.06.2009.
54. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т. 1 / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996.
55. Tylka, M.M. Method development for quantitative analysis of actinides in molten salts / M.M. Tylka, J.L. Willit, J. Prakash, M.A. Williamson // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2015. – V. 162(9). – P. H625–H633.
56. Shapoval, V.I. Electrochemical behaviour of diamonds in ionic melts / V.I. Shapoval, I.A. Novosyolova, V.V. Malyshev, H.B. Kushkhov // *Electrochimica Acta*. – 1995. – V. 40. – P. 1031–1035.
57. Qiu, J. Galvanic corrosion of Type 316L stainless steel and graphite in molten fluoride salt / J. Qiu, A. Wu, Y. Li, Y. Xu, R. Scarlat, D.D. Macdonald // *Corrosion Science*. – 2020. – V. 170. – № 108677.
58. Jenkins, H.W. E.M.F. measurements on the nickel-nickel (II) couple in molten fluorides / H.W. Jenkins, G. Mamantov, D.L. Manning // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1968. – Vol. 19(4). – P. 385–389.
59. Winand, R. Etat actuel des recherches visant a la mise au point d'une electrode utilisable dans les fluorures fondus / R. Winand // *Electrochimica Acta*. – 1972. – Vol. 17. – P. 251–254.
60. Winand, R. A reference electrode for molten fluorides / R. Winand // *Electrochimica Acta*. – 1976. – Vol. 21. – P. 451.
61. Kontoyannis, Ch.G. Pyrolytic boron nitride coated graphite as a container of reference electrodes for molten fluorides / Ch.G. Kontoyannis // *Electrochimica Acta*. – 1995. – Vol. 40. – P. 2547–2551.
62. Huang, W. Electrochemical behavior of europium(III)-europium(II) in LiF-NaF-KF molten salt / W. Huang, L. Tian, Ch. She, F. Jiang, H. Zheng, W. Li, G. Wu, D. Long, Q. Li // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 147. – P. 114–120.
63. Qin, Y. Corrosion inhibition of 316L stainless steel in FLiNaK-CrF₃/CrF₂ redox buffering molten salt system / Y. Qin, Y. Zuo, M. Shen // *Journal of the Chinese Society of Corrosion and Protection*. – 2020. – V. 40(2). – P. 182–190.
64. Qiu, J. Galvanic corrosion of Type 316L stainless steel and graphite in molten fluoride salt / J. Qiu, A. Wu, Y. Li, Y. Xu, R. Scarlat, D.D. Macdonald // *Corrosion Science*. – 2020. – V. 170. – № 108677.
65. Molten Salt Techniques. Vol. 2 / Ed. by R.J. Gale, D.G. Lovering. – Springer Science + Business Media New York, 1984

66. Ett, G. Pulse current plating of TiB_2 in molten fluoride / G. Ett, E.J. Pessine // *Electrochimica Acta*. – 1999. – V. 44. – P. 2859–2870
67. Bamberger, C.E. Experimental techniques in molten fluoride chemistry, In «Advances in molten salt chemistry. Vol. 3» / Ed. by J. Braunstein, G. Mamantov, G.P. Smith. – Plenum Press, New York, 1975.
68. Bronstein, H.R. Lanthanum trifluoride as a membrane in a reference electrode for use in certain molten fluorides / H. R. Bronstein and D. L. Manning // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1972. – V. 119(2). – P. 125–128.
69. Carotti, F. Characterization of a thermodynamic reference electrode for molten $LiF-BeF_2$ (FLiBe) / F. Carotti, H. Wu, R.O. Scarlat // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – V. 164(12). – P. H854–H861
70. Carotti, F. Characterization of a thermodynamic reference electrode for molten $LiF-BeF_2$ (FLiBe): Part II. Materials analysis / F. Carotti, A. Laudenschlager, H. Wu, M. Straka, R.O. Scarlat // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2019. – V. 166(15). – P. H835–H841.
71. Hitch, B.F. A Ni-NiO reference electrode of the third kind for molten fluorides / B.F. Hitch, C.F. Baes, Jr. // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1972. – V. 34. – P. 163–169.
72. Cho, S.K. The evaluation of polarized dynamic reference electrode (p-Dyn RE) for $LiCl-1$ wt% Li_2O molten salt at $650^\circ C$: Li^+/Li p-Dyn RE versus O_2/O^{2-} p-Dyn RE / S.K. Cho, S.-K. Lee, E.-Y. Choi, J.-M. Hur // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2016. – Vol. 163(10). – P. E308–E312.
73. Suzdaltsev, A.V. Reduction of the solid Al_2O_3 at the electrolysis of the $CaCl_2$ based melt / A.V. Suzdaltsev, A.P. Khramov, Yu.P. Zaikov, A.A. Pankratov, E.G. Vovkotrub, B.D. Antonov // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – V. 164(8). – P. H5183–H5188.
74. Duran-Klie, G. Dynamic reference electrode development for redox potential measurements in fluoride molten salt at high temperature / G. Duran-Klie, D. Rodrigues, S. Delpech // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 195. – P. 19–26.
75. Afonichkin, V.K. Dynamic reference electrode for investigation of fluoride melts containing beryllium difluoride / V.K. Afonichkin, A.L. Bovet, V.V. Ignatiev, A.V. Panov, V.G. Subbotin, A.I. Surenkov, A.D. Toropov, A.L. Zherebtsov // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2009. – V. 130. – P. 83–88.
76. Kelleher, B. Observed redox potential range of Li_2BeF_4 using a dynamic reference electrode / B. Kelleher, K. Dolan, M. Anderson, K. Sridharan // *Nuclear Technology*. – 2016. – V. 195(3). – P. 239–252.
77. Игнатьев, В.В. Экспериментальное исследование теллуровой коррозии никель-молибденовых сплавов в расплаве солей фторидов лития, бериллия и урана / В.В. Игнатьев,

- А.И. Суренков, И.П. Гнидой, В.С. Углов, С.А. Конаков // Атомная энергия. – 2016. – Т. 120(6). – С. 326–330
78. Zhang, J. Redox potential control in molten salt systems for corrosion mitigation / J. Zhang, Ch.W. Forsberg, M.F. Simpson, Sh. Guo, S.T. Lam, R.O. Scarlat, F. Carotti, K.J. Chan, P.M. Singh, W. Doniger, K. Sridharan, J.R. Keiser // Corrosion Science. – 2018. – V. 144. – P. 44–53.
79. Ремпель, С.И. Анодный процесс при электролитическом производстве алюминия / С.И. Ремпель. – М.: Metallurgizdat, 1961.
80. Машовец, В.П. ЭДС некоторых гальванических цепей в криолито-глиноземных расплавах / В.П. Машовец, А.А. Ревазян // Журнал физической химии. – 1957. – Т. 30. – С. 1006–1012.
81. A. Roine. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at www.outotec.com/HSC
82. Thonstad, J. On the anodic overvoltage in aluminum electrolysis / J. Thonstad, E. Hove // Canadian Journal of Chemistry. – 1964. – V.42. – P. 1542–1550.
83. Ветюков, М.М. Исследование анодного перенапряжения при электролитическом производстве алюминия / М.М. Ветюков, А. Барака // Сборник докладов франко-советского симпозиума по Al_2O_3 теории электролиза алюминия. – М.: МинЦветМет СССР, 1970. – С. 95–111.
84. Mazza, B. Cathodic behavior of titanium diboride in aluminum electrolysis / B. Mazza, G. Serravalle, G. Fumagalli, F. Brunella // Journal of The Electrochemical Society. – 1987. – V. 134(5). – P. 1187–1191.
85. Суздальцев, А.В. Углеродный электрод для электрохимических исследований в криолито-глиноземных расплавах при 700 - 960°C / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – №12. – С. 1251–1263.
86. Пат. 2440443 РФ МПК C25C7/02 Алюминиевый электрод сравнения / Суздальцев А.В. [и др.], РФ; Патентообладатель – Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 06.05.2010; опубл: 20.11.2011.
87. Суздальцев, А.В. Электроды сравнения для электрохимических измерений в алюминий-содержащих оксидно-фторидных расплавах / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – №4(2). – С. 212–214.
88. Sterten, A. The NaF-AlF₃-Al₂O₃-Na₂O system - I: standard free energy of formation of α -aluminium oxide from EMF measurements / A. Sterten, S. Haugen, K. Hamberg // Electrochimica Acta. – 1976. – Vol. 21. – P. 589–592.
89. Flem, B.E. Thermoelectric powers of cells with NaF-AlF₃-Al₂O₃ melts / B.E. Flem, Q. Xu, S. Kjelstrup, A. Sterten // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. – 2001. – V. 26. – P. 125–151.

90. Treadwell, W.D. Zur kenntnis der bildungsenergie des aluminiumoxyds aus den elementen / W.D. Treadwell, L. Terebesi // *Helvetica Chimica Acta*. – 1933. – V. 16. – P. 922–939.
91. Черепанов, В.Б. Анодные процессы на стеклоуглероде во фторидсодержащих расплавах: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Владимир Борисович Черепанов, Екатеринбург, УНЦ АН СССР, Институт электрохимии, 1985. – 139 с.
92. Nikolaev, A.Yu. Cathode process in the $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts / A.Yu. Nikolaev, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2019. – V. 166(15). – P. D784–D791.
93. Nekrasov, V.N. Theoretical and experimental study of anode process on carbon in $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts / V.N. Nekrasov, A.V. Suzdaltsev, O.V. Limanovskaya, A.P. Khramov, Yu.P. Zaikov // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V.75. – P. 296–304.
94. Николаев, А.Ю. Получение лигатур алюминий-скандий в расплавах $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$: дис. ... канд. хим. наук: 2.6.9 / Андрей Юрьевич Николаев, Екатеринбург, Ин-т высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 2021. – 116 с.
95. Колотий, А.А. О смешанной электродной функции платины и других металлов в расплавленных солях / А.А. Колотий // *Украинский химический журнал*. – 1962. – № 2. – С.188–192.
96. Колотий, А.А. Электродная функция платины в расплавах. 2. Кислородная функция платины / А.А. Колотий, Ю.К. Делимарский // *Украинский химический журнал*. – 1962. – Т. 28. – С. 53–59.
97. Миненко, В.И. О поведении платинового электрода в расплавах силикатов / В.И. Миненко, С.М. Петров, Н.С. Иванова // *Журнал физической химии*. – 1961. – Т. 35. – № 7. – С. 1534–1537.
98. Seriani, N. Catalytic oxidation activity of Pt_3O_4 surfaces and thin films / N. Seriani, W. Pompe, L.C. Ciacchi // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110(30). – P. 14860–14869.
99. Popke, H. Oxidation of platinum in the epitaxial model system $\text{Pt}(111)/\text{YSZ}(111)$: Quantitative analysis of an electrochemically driven PtO_x formation / H. Popke, E. Mutoro, B. Luerssen, J. Janek // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 1912–1920.
100. Popke, H. Oxygen reduction and oxidation at epitaxial model-type $\text{Pt}(\text{O}_2)/\text{YSZ}$ electrodes – On the role of PtO_x formation on activation, passivation, and charge transfer / H. Popke, E. Mutoro, B. Luerßen, J. Janek // *Catalysis Today*. – 2013. – V. 202(1). – P. 12–19.
101. Янко, Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров / Э.А. Янко. – М.: Руда и металлы, 2001.
102. Беляев, А.И. Электролиз глинозема с несгораемыми анодами из окислов / А.И. Беляев, Я.Е. Студенцов // *Легкие металлы*. – 1937. – Вып. 6. – №3. – С. 17–24.
103. Galasiu, I. Inert Anodes for Aluminium Electrolysis / I. Galasiu, R. Galasiu, J. Thonstad. – 1-st ed. – Dusseldorf, Germany: Aluminium-Verlag, 2007. – 207 p.

104. Nguyen, T. Oxygen evolving inert metallic anode / T. Nguyen, V. de Nora // *Light Metals*. – 2006. – P. 385–390.
105. Yasinskiy, A.S. An update on inert anodes for aluminium electrolysis / A.S. Yasinskiy, S.K. Padamata, P.V. Polyakov, A.V. Shabanov // *Non-Ferrous Metals*. – 2020. – V. 48(1). – P. 15–23.
106. Wu, X. Inert anodes for aluminum electrolysis / X. Wu. – The Minerals, Metals & Materials Society, 2021.
107. Antipov, E.V. Electrochemical behavior of metals and binary alloys in cryolite-alumina melts / E.V. Antipov, A.G. Borzenko, V.M. Denisov, A.Yu. Filatov, V.V. Ivanov, S.M. Kazakov, P.M. Mazin, V.M. Mazin, V.I. Shtanov, D.A. Simakov, G.A. Tsirlina, S.Yu. Vassiliev, Yu.A. Velikodny // *Light Metals*. – 2006. – P. 403–408.
108. Kovrov, V.A. Oxygen evolving anodes for aluminum electrolysis / V.A. Kovrov, A.P. Khramov, A.A. Redkin, Y.P. Zaikov // *ECS Transactions*. – 2009. – V. 16(39). – P. 7–17.
109. Helle, S. Mechanically alloyed Cu-Ni-Fe-O based materials as oxygen-evolving anodes for aluminum electrolysis / S. Helle, M. Tresse, B. Davis, D. Guay, L. Roue // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2012. – V. 159(4). – P. E62–E68.
110. Long, X. Microstructure and mechanical properties of NiFe_2O_4 ceramics reinforced with ZrO_2 particles with different sintering temperatures / X. Long, Y. Liu, G. Yao, J. Du, X. Zhang, J. Cheng, Zh. Hua // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 551. – P. 444–450.
111. Meyer, P. Electrochemical degradation mechanism of a cermet anode for aluminum production / P. Meyer, L. Massot, M. Gibilaro, S. Bouvet, V. Laurent, A. Marmottant, P. Chamelot // *Materials Sciences and Applications*. – 2019. – V. 10. – P. 614–629.
112. Дедюхин, А.Е. Легкоплавкие электролиты на основе системы KF-NaF-AlF_3 для получения алюминия: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.03 / Александр Евгеньевич Дедюхин, Екатеринбург, Ин-т высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 2009. – 125 с.
113. Danielik, V. Phase diagram of the system NaF-KF-AlF_3 / V. Danielik, J. Gabcova // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2004. – V. 76. – P. 763–773.
114. Ткачева, О.Ю. Низкотемпературный электролиз глинозема во фторидных расплава: дис. ... д-ра хим. наук: 05.17.03 / Ольга Юрьевна Ткачева, Екатеринбург, Ин-т высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Аргоннская национальная лаборатория (США), 2013. – 246 с.
115. Fellner, P. Physicochemical properties of the molten system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$. I. The temperature of primary crystallization / P. Fellner, M. Chrenková, J. Gabčová, K. Matiašovský // *Chemical Papers*. – 1990. – V. 44. – P. 677–684.

116. Панков, Е.А. Получение алюминия низкотемпературным (700-800 °С) электролизом оксидно-фторидных расплавов / Е.А. Панков, В.В. Бурнакин, П.В. Поляков, М.Л. Блюштейн, С.А. Панова // Цветные металлы. – 1991. – №1. – С. 65–77.
117. Chrenkova, M. Density, electric conductivity and viscosity of low melting bath for aluminium electrolysis / M. Chrenkova, V. Danek, A. Silny, T.A. Utigard // Light Metals. – 1996. – P. 227–232.
118. Yang, J. Alumina solubility in KF-AlF₃-based low-temperature electrolyte system / J. Yang, D.G. Graczyk, C. Wunsch, J.N. Hryn // Light Metals. – 2007. – P. 537–541.
119. Yan, H. Alumina solubility in KF-NaF-AlF₃-based low-temperature electrolyte / H. Yan, J. Yang, W. Li, Sh. Chen // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2011. – V. 42. – P. 1065–1070.
120. Skybakmoen, E. Alumina solubility in molten salt systems of interest for aluminum electrolysis and related phase diagram data / E. Skybakmoen, A. Solheim, A. Sterten // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1997. – V. 28. – P. 81–85.
121. Суздальцев, А.В. Анодная поляризация на стеклоуглероде в низкоплавких калиевых криолит-глиноземных расплавах / А.В. Суздальцев, В.Н. Некрасов, Ю.П. Зайков, А.П. Храмов, О.В. Лимановская // Расплавы. – 2009. – № 4. – С. 41–51.
122. Danielik, V. Solubility of aluminium in cryolite-based melts / V. Danielik, P. Fellner, A. Sykорова, J. Thonstad // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2010. – V. 41. – P. 430–436.
123. Аписаров, А.П. Исследование растворимости и скорости растворения глинозема в низкотемпературных расплавах KF-AlF₃-LiF методом потенциометрического титрования / А.П. Аписаров, Н.И. Шуров, Ю.П. Зайков, А.П. Храмов // Вестник УГТУ-УПИ, серия химическая. – 2005. – №5(57). – С. 63–64.
124. 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). – №102503.
125. Ковров, В.А. Поведение Cu-Fe-Ni анодов при электролизе низкотемпературного расплава KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.03 / Вадим Анатольевич Ковров, Екатеринбург, Ин-т высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 2012. – 150 с.
126. 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, M.V. Ananyev // Journal of Applied Electrochemistry. – 2011. – V. 41(11). – P. 1301–1309.
127. Ma, X.X. Inert anode composed of Ni-Cr alloy substrate, intermediate oxide film and α -Al₂O₃/Au (Au-Pt, Au-Pd, Au-Rh) surface composite coating for aluminium electrolysis / X.X. Ma, Y.D. He, D.R. Wang // Corrosion Science. – 2011. – V. 53. – P. 1009–1017.

128. Ковров, В.А. Анодное поведение композита NiO-Fe₂O₃-Cr₂O₃-Cu при низкотемпературном электролизе алюминия / В.А. Ковров, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков, В.М. Чумарев, Е.Н. Селиванов // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2013. – № 6. – С. 3–8.
129. Li, Zh. Synergistic enhancement of sinter ability and corrosion resistance of ZnCr₂O₄ spinel by TiO₂ addition for carbon-free aluminum electrolysis / Zh. Li, K. Wang, B. Ge, Zh. Zhang, Zh. Wei, Zh. Shi, G. Qiao // Chemical Engineering Journal. – 2020. – V. 400. – №125924.
130. Kovrov, V.A. Character of the corrosion destruction of Inert anodes during electrolysis of cryolite alumina melt and the reasons for it / V.A. Kovrov, N.I. Shurov, A.P. Khramov, Yu.P. Zaikov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2009. – V. 50(5). – P. 492–499.
131. Apisarov, A. Liquidus temperatures of cryolite melts with low cryolite ratio / A. Apisarov, A. Dedyukhin, E. Nikolaeva, P. Tinghaev, O. Tkacheva, A. Redkin, Y. Zaikov // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2011. – V. 42. – P. 236–242.
132. Cassayre, L. Properties of low-temperature melting electrolytes for the aluminum electrolysis process: A review / L. Cassayre, P. Palau, P. Chamelot, L. Massot // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2010. – V. 55. – P. 4549–4560.
133. Danielik, V. Phase equilibria in the system KF-AlF₃-Al₂O₃ / V. Danielik // Chemical Papers. – 2005. – V. 59(2). – P. 81–84.
134. Apisarov, A.P. Physicochemical properties of KF-NaF-AlF₃ 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.
135. Silny, A. Density, viscosity, surface tension, and interfacial tension in the systems NaF(KF) + AlF₃ / A. Silny, M. Chrenkova, V. Danek, R. Vasiljev, D.K. Nguyen, J. Thonstad // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2004. – V. 49. – P. 1542–1545.
136. Пат. 2401324 РФ МПК C25C3/00 Инертный анод для электролитического получения металлов / Ковров В.А. [и др.], Патентообладатель – Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской Академии наук (ИВТЭ УрО РАН) (РФ) – заявл. 27.06.2008; опубл. 10.01.2010.
137. Пат. 2415973 РФ МПК C25C3/06 Способ получения алюминия электролизом расплава / Зайков Ю.П. [и др.], Патентообладатель – Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской Академии наук (ИВТЭ УрО РАН) (РФ) – заявл. 20.08.2008; опубл. 27.02.2010.
138. Liu, Y. Microstructure and electrolysis behavior of self-healing Cu–Ni–Fe composite inert anodes for aluminum electrowinning / Y. Liu, Y.-A. Zhang, W. Wang, D.-S. Li, J.-Y. Ma // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2018. – V. 25(10). – P. 1208–1216.

139. Ying, L. The effect of La on the oxidation and corrosion resistance of $\text{Cu}_{52}\text{Ni}_{30}\text{Fe}_{18}$ alloy inert anode for aluminum electrolysis / L. Ying, Z. Yong'an, W. Wei, L. Dongsheng, M. Junyi, D. Juan // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2018. – V. 43. – P. 6285–6295.
140. Xu, Y. Preparation of $\text{MgO-SnO}_2\text{-TiO}_2$ materials and their corrosion in $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-K}_3\text{AlF}_6$ bath / Y. Xu, Y. Li, S. Sang, B. Ren, Q. Qin, J. Yang // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2015. – V. 46. – P. 1125–1132.
141. Xu, Y. Sintering of $(\text{Ni, Mg})(\text{Al, Fe})_2\text{O}_4$ materials and their corrosion process in $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-K}_3\text{AlF}_6$ electrolyte / Y. Xu, Y. Li, J. Yang, S. Sang, Q. Wang // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2017. – V. 48. – P. 1763–1770.
142. Haupin, W.E. Principles of aluminum electrolysis / W.E. Haupin // *Light Metals*. – 1995. – P. 195–203.
143. Haupin, W.E. Comprehensive treatise of electrochemistry, vol. 2: Electrochemical processing / W.E. Haupin, W.B. Frank // ed. J.O'M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, R.E. White. – New York: Plenum Press, 1981. – P. 301–325.
144. Haupin, W.E. Electrochemistry of the Hall-Heroult process for aluminum smelting / W.E. Haupin // *Journal of Chemical Education*. – 1983. – V. 60(4). – P. 279–282.
145. Суздальцев, А.В. Анодные процессы на углероде в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Андрей Викторович Суздальцев, Екатеринбург, Ин-т высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 2011. – 99 с.
146. Picard, G.S. Structures of oxyfluoraluminates in molten cryolite-alumina mixture investigated by DFT-based calculations / G.S. Picard, F.C. Bouyer, M. Leroy, Y. Bertaud, S. Bouvet // *Journal of Molecular Structure*. – 1996. – V. 368. – P. 67–80.
147. Olsen, J.E. Structure and thermodynamics of alkali fluoride – aluminum fluoride with additions of calcium fluoride, magnesium fluoride and alumina. Vapor pressure, solubility and Raman spectroscopic studies: Doctor ingenior thesis / Jorn Erland Olsen, The University of Trondheim, Norway, 1996. – 196 p.
148. Danek, V. Structure of the $\text{MF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) melts / V. Danek, O.T. Gustavsen, T. Ostvold // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 2000. – V.39(2). – P. 153–162.
149. Sterten, A. Structural entities in NaF-AlF_3 melts containing alumina / A. Sterten // *Electrochimica Acta*. – 1980. – V. 25. – P. 1673–1677.
150. Vorob'ov, A.S. Structure of $\text{MF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ ($\text{M} = \text{K, Na, Li}$) ionic melts / A.S. Vorob'ov, A.V. Suzdaltsev, P.S. Pershin, A.E. Galashev, Yu.P. Zaikov // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – V. 299C. – № 112241.
151. Thonstad, J. The electrode reaction on the C, CO_2 electrode in cryolite-alumina melts-I. Steady state measurements / J. Thonstad // *Electrochimica Acta*. – 1970. – V. 15. – P. 1569–1580.

152. Thonstad, J. The electrode reaction on the C, CO₂ electrode in cryolite-alumina melts-II. Impedance measurements / J. Thonstad // *Electrochimica Acta.* – 1970. – V. 15. – P. 1581–1595.
153. Jarek, S. Wetted surface area and polarization potential of carbon anodes in cryolite-alumina melts / S. Jarek, J. Thonstad // *Light Metals.* – 1987. – P. 399–407.
154. Haarberg, G.M. Electrochemical studies of the anode reaction on carbon in NaF-AlF₃-Al₂O₃ melts / G.M. Haarberg, L.N. Solli, A. Sterten // *Light Metals.* – 1994. – P. 227–231.
155. Jarek, S. Voltammetric study of anodic adsorption phenomena on graphite in cryolite-alumina melts / S. Jarek, J. Thonstad // *Journal of the Electrochemical Society.* – 1987. – V. 134(4). – P. 856–859.
156. Calandra, A.J. The electrochemical behaviour of different graphite/cryolite alumina melt interfaces under potentiodynamic perturbations / A.J. Calandra, C.E. Castellano, C.M. Ferro // *Electrochimica Acta.* – 1979. – V. 24. – P. 425–437.
157. Nikolaev, A.Yu. Electrochemical sensor for monitoring the alumina dissolution and concentration in a cryolite-alumina melt / A.Yu. Nikolaev, O.B. Pavlenko, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov // *Journal of the Electrochemical Society.* – 2020. – V. 167(12). – № 126511.
158. Thonstad, J. Chronopotentiometric measurements on graphite anodes in cryolite-alumina melts / J. Thonstad // *Electrochimica Acta.* – 1969. – V. 14. – P. 127–134.
159. Jarek, S. The faradaic impedance of the carbon anode in cryolite-alumina melt / S. Jarek, Z. Orman // *Electrochimica Acta.* – 1985. – V. 30(3). – P. 341–345.
160. Kiswa, A. An impedance study of kinetics and mechanism of the anodic reaction on graphite anodes in saturated cryolite-alumina melts / A. Kiswa, J. Thonstad, T. Eidet // *Journal of the Electrochemical Society.* – 1996. – V. 143(6). – P. 1840-1847.
161. McLeod, A.N. Inert anode materials for Hall cells / A.N. McLeod, J.S. Hagerty, D.R. Sadoway // *Light Metals.* – 1986. – P. 269–273.
162. Ивановский, Л.Е. Анодные процессы в расплавленных галогенидах / Л.Е. Ивановский, В.А. Лебедев, В.Н. Некрасов. – М.: Наука, 1983.
163. Зайков, Ю.П. Высокотемпературная электрохимия кальция / Ю.П. Зайков, Н.И. Шуров, А.В. Суздальцев. – Екатеринбург, РИО УрО РАН, 2013.
164. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим. -технолог. спец. вузов. - 4-е изд. / Л.И. Антропов. – М.: Высш. шк., 1984.
165. Дубовцев, А.Б. Поведение оксидных анодов при электролизе хлоридных расплавов. 2. Исследование анодного процесса на керамическом электроде в расплаве CaCl₂-CaO / А.Б. Дубовцев, Ю.П. Зайков, И.В. Мурыгин, Л.Е. Ивановский // *Расплавы.* – 1992. – №1. – С. 41–48.

166. Popescu, A.-M. Oxygen-evolving SnO₂-based ceramic anodes in aluminium electrolysis / A.-M. Popescu // *Chemical Research in Chinese Universities*. – 2014. – V. 30. – P. 800–805.
167. Haiming, X. Anode process on a SnO₂ electrode during the electrolysis of cryolite-alumina melts / X. Haiming, Z. Yexiang // *Nonferrous Metals*. – 1986. – V.38(4). – P. 57–62.
168. Xue, J. Inert electrodes for electrolysis of cryolite-alumina melts / J. Xue, Zh. Qiu // *Nonferrous Metals*. – 1989. – V. 40(4). – P. 55–59.
169. Zin, Y.X. Oxygen on SnO₂-based anodes in NaF-AlF₃-Al₂O₃ melts. Electrostatic effect of doping agents / Y.X. Zin, J. Thonstad // *Electrochimica Acta*. – 1983. – V. 28. – P. 113–116.
170. Wang, H. Studies on SnO₂-based inert anode in aluminium electrolysis / H. Wang, Y. Liu, H. Xiao // *Journal of Central South Institute of Metals*. – 1988. – V.19(6). – P. 636–641.
171. Dewing, E.W. Anodic phenomena in cryolite-alumina melts: II. Chronopotentiometry at gold and platinum anodes / E.W. Dewing, E.Th. Van der Kouwe // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1977. – V. 124. P. 58–64.
172. Windisch Jr., Ch.F. An electrochemical impedance study on cermet anodes in alumina-saturated molten cryolite / Ch.F. Windisch Jr. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1991. – V. 138(7). – P. 2027–2029.
173. Ai, H. Effects of O²⁻ additive on corrosion behavior of Fe-Cr-Ni alloy in molten fluoride salts / H. Ai, M. Shen, H. Sun, K. P. Dolan, Ch. Wang, M. Ge, H. Yin, X. Li, H. Peng, N. Li, L. Xie // *Corrosion Science*. – 2019. – V. 150. – P. 175-182.
174. Пат. 1377351 СССР МПК G01N 27/48 Способ управления током импульсно-потенциостатической установки и устройство для его осуществления / Гольдштейн С.Л. [и др.], Патентообладатель – Уральский политехнический институт им. С.М. Кирова (РФ) – заявл. 08.07.1985; опубл. 15.06.1987.
175. Dorward, R.C. Decomposition voltage for the electrolysis of alumina at low temperatures / R.C. Dorward // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1982. – V. 12. – P. 545–548.
176. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учеб. Для ВУЗов / под ред. К.С. Краснова, - 3-е изд. - М.: Высш. Шк., 2001. – С. 212–214.
177. Михайлов, Б.Н. Определение эффективной энергии активации коррозионного процесса / Б.Н. Михайлов, О.В. Немыкина // *Ползуновский Вестник*. – 2009. – №3. – С. 135–137.
178. Жемчужина, Е.А. Поверхностные явления и э.д.с. поляризации в алюминиевой ванне / Е.А. Жемчужина, В.А. Барабаш // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 1962. – №6. – С. 86–92.
179. Utigard, T. Interfacial tension of aluminum in cryolite melts / T. Utigard, J.M. Toguri // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 1985. – V. 16. – P. 333–338.

180. Korenko, M. Interfacial tension between aluminum and cryolite alumina melts / M. Korenko // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2008. – V. 53. – P. 794–797.
181. Бабушкина, Л.М. Смачивание углеродистых и оксидных материалов расплавами на основе криолита в зависимости от поляризации / Л.М. Бабушкина, Л.В. Ситников, Н.П. Кулик, В.П. Степанов, Ю.П. Зайков, А.О. Гусев // *Расплавы*. – 2004. – №6. – С. 63–76.
182. Михалев, Ю.Г. Анодное перенапряжение в электролитах, модифицированных добавкой фторида калия / Ю.Г. Михалев, И.Н. Васюнина, Н.В. Васюнина // *Сборник научных статей конференции «Алюминий Сибири 2005»*. – Красноярск: «Бона Компании», 2005. – С. 33–35.
183. Frolov, A.V. Modified alumina-cryolite bath with high electrical conductivity and dissolution rate of alumina / A.V. Frolov, A.O. Gusev, Y.P. Zaikov, A.P. Khramov, N.I. Shurov, O.Yu. Tkacheva, A.P. Apisarov, V.A. Kovrov // *Light Metals*. – 2007. – P. 571–576.
184. Заявка 2005092619 US IPC C25C3/06, C25C3/18, C25C3/18 Process for electrolytic production of aluminum / Boyd D.R. [et al.], Applicant(s): Hryn John N., Davis Boyd R., Yang Jianhong, Roy Alain (US) – заявл. 25.01.2005; опубли. 03.08.2006.
185. Пат. 5284562 US IPC C25C3/08, C25C3/12, C25C3/08, C25C3/12 Non-consumable anode and lining for aluminum electrolytic reduction cell / Beck T.R. [et al.], Applicant(s): Electrochem Tech Corp (US); Brooks Rand LTD (US) – заявл. 14.07.1992; опубли. 08.02.1994.
186. Thonstad, J. Critical current densities in cryolite-alumina melts // *Electrochimica Acta*. – 1967. – V. 12(9). – P. 1219–1226.
187. Djokic, S.S. Specificity of anodic processes in cyclic voltammetry to the type of carbon used in electrolysis of cryolite-alumina melts / S.S. Djokic, B.E. Conway, T.F. Belliveau // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1994. – V. 24. – P. 827–834.
188. Thonstad, J. On the anode reaction in the aluminium electrolysis / J. Thonstad // *Kongelige Norske Videnskabers Selskabs skrifter*. – 1970. – V. 2. – P. 1–16.
189. Lantelme, F. Etude par chronopotentiometrie des reactions anodiques sur electrodes de carbone dans les bains cryolithe-alumine / F. Lantelme, D. Damianacos, J. Chevalet, M. Chemla // *Electrochimica Acta*. – 1977. – V. 22. – P. 261–269.
190. Lantelme, F. Proprietes interfaciales et reactions anodiques sur electrodes de carbone dans les bains cryolithe-alumine / F. Lantelme, D. Damianacos, J. Chevalet // *Electrochimica Acta*. – 1978. – V. 23. – P. 717–724.
191. Lantelme, F. Chronopotentiometric investigation of the anodic reaction in cryolite melts. Influence of dissolved metal traces / F. Lantelme, D. Damianacos, M. Chemla // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1980. – V. 127(2). – P. 498–502.

192. Thonstad, J. Double layer capacity of graphite in cryolite-alumina melts and surface area changes by electrolyte consumption of graphite and baked carbon / J. Thonstad // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1973. – V. 2. – P. 315–319.
193. Jarek, S. Double-layer capacitance and polarization potential of baked carbon anodes in cryolite-alumina melts / S. Jarek, J. Thonstad // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1987. – V. 17. – P. 1203–1212.
194. Kiswa, A. The mechanism and kinetics of the anodic reaction on pyrolytic graphite in cryolite-alumina melts / A. Kiswa, J. Thonstad, T. Eidet // *Polish Journal of Chemistry*. – 1997. – V. 71(1–3). – P. 346–352.
195. Kiswa, A. Mechanism and kinetics of the anodic reaction in cryolite melts. I. The Influence of CaF_2 (5 wt%) at different Al_2O_3 content / A. Kiswa, J. Thonstad, J. Hives // *Polish Journal of Chemistry*. – 2000. – V. 74(4). – P. 549–558.
196. Kiswa, A. Mechanism and kinetics of the anodic reaction in cryolite melts. II. The influence of AlF_3 (11 wt%) at different Al_2O_3 content / A. Kiswa, J. Thonstad, J. Hives // *Polish Journal of Chemistry*. – 2000. – V. 74(7). – P. 1003–1010.
197. Kiswa, A. The capacitance of the diffuse layer of electric double layer of electrodes in molten salts / A. Kiswa // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V. 51. – P. 2315–2321.
198. Djokic, S.S. A chronoamperometric study of anodic processes at various types of carbon anode in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ melts used in the electrolytic production of aluminum / S.S. Djokic, B.E. Conway, T.F. Belliveau // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1994. – V. 141(8). – P. 2103–2107.
199. Укше, Е.А. Влияние природы электролита на емкость двойного слоя в расплавленных солях / Е.А. Укше, Н.Г. Букун, Д.И. Лейкис // *Журнал физической химии*. – 1962. – Т. 36(11). – С. 2322–2338.
200. Степанов, В.П. Физическая химия поверхности твердых электродов в солевых расплавах / В.П. Степанов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
201. Карпачев, С.В. Емкость двойного электрического слоя и потенциалы нулевого заряда металлов в твердом электролите / С.В. Карпачев, И.Д. Ремез, В.В. Сальников, А.Т. Филяев // *Успехи химии*. – 1975. – Т. XLIV. – №11. – С. 2001–2007.
202. Першин, П.С. Изучение растворения Al_2O_3 в расплаве KF-AlF_3 / П.С. Першин, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2020. – №6. – С. 589–598.
203. Ветюков, М.М. Исследование анодного перенапряжения при электролитическом производстве алюминия / М.М. Ветюков, Барака А. // *Сборник докладов франко-советского симпозиума по теории электролиза алюминия*. – М., МинЦветМет СССР, 1970. – С. 95–111.

204. Некрасов, В.Н. Хронопотенциометрия на углеродном аноде в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / В.Н. Некрасов, О.В. Лимановская, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков, А.П. Храмов // *Расплавы*. – 2011. – №2. – С. 18–29.
205. Некрасов, В.Н. Стационарный анодный процесс на платине в расплавах $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / В.Н. Некрасов, О.В. Лимановская, А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2014. – №4. – С. 71–79.
206. Суздальцев, А.В. Хроновольтамперометрия на платине в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, О.В. Лимановская, В.Н. Некрасов, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2015. – №5. – С. 12–21.
207. Suzdaltsev, A.V. Voltammetric and chronopotentiometric study of nonstationary processes at the oxygen-evolving anodes in $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melt / A.V. Suzdaltsev, A.P. Khramov, V.A. Kovrov, O.V. Limanovskaya, V.N. Nekrasov, Yu.P. Zaikov // *Material Science Forum*. – 2016. – V. 844. – P. 19–26.
208. Ивановский, Л.Е. Газы и ионные расплавы / Л.Е. Ивановский, В.Н. Некрасов. – М.: Наука, 1979.
209. Livingstone, S. Rhenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum / S. Livingstone. – Pergamon, Oxford, 1975.
210. Суздальцев, А.В. Хронопотенциометрия на платиновом электроде в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков, О.В. Лимановская, В.Н. Некрасов // *Chimica Techno Acta*. – 2015. – V. 3. – С. 190–194.
211. Yasinskiy, A.S. Sedimentation behavior of high-temperature concentrated colloidal suspension based on potassium cryolite / A.S. Yasinskiy, P.V. Polyakov, Y.V. Voyshel, T.R. Gilmanshina, S.K. Padamata // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2018. – V. 39. – P. 1492–1501.
212. Polyakov, P.V. Conception of dream CELL in aluminium electrolysis / P.V. Polyakov, A.B. Klyuchantsev, A.S. Yasinskiy, Y.N. Popov // *Light Metals*. – 2016. – P. 283–288.
213. Николаев, А.Ю. Вольтамперометрия в расплаве и суспензиях $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / А.Ю. Николаев, А.С. Ясинский, А.В. Суздальцев, П.В. Поляков, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2017. – №3. – С. 214–225.
214. Николаев, А.Ю. Электролиз алюминия в расплавах и суспензиях $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / А.Ю. Николаев, А.С. Ясинский, А.В. Суздальцев, П.В. Поляков, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2017. – №3. – С. 205–213.
215. 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 // *Light Metals*. – 2012. – P. 783–786.

216. Bao, Sh. Effects of current density on current efficiency in low temperature electrolysis with vertical electrode structure / Sh. Bao, D. Chai, Zh. Shi, J. Wang, G. Liang, Y. Zhang // *Light Metals*. – 2018. – P. 611–619.
217. Wei, Z. Cathodic process of aluminum deposition in NaF-AlF₃-Al₂O₃ melts with low cryolite ratio / Z. Wei, J. Peng, Y. Wang, K. Liu, Y. Di, T. Sun // *Ionics*. – 2019. – V. 25. – P. 1735–1745.
218. Nikolaev, A.Yu. Electrowinning of aluminium and scandium from KF-AlF₃-Sc₂O₃ 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.
219. Jucken, S. Cold-sprayed Cu-Ni-Fe anodes for CO₂-free aluminum production / S. Jucken, M.H. Martin, E. Irissou, B. Davis, D. Guay, L. Roue // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2020. – V. 29. – P. 670–683.
220. Yasinskiy, A. Aluminium recycling in single- and multiple-capillary laboratory electrolysis cells / A. Yasinskiy, S.K. Padamata, I. Moiseenko, S. Stopic, D. Feldhaus, B. Friedrich, P. Polyakov // *Metals*. – 2021. – V. 11. – № 1053.
221. 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.
222. Ситтиг, М. Натрий, его производство, свойства и применение / М. Ситтиг. – пер. с англ. – М., 1961.
223. Берсименко, О.П. О катодном выходе по току при электролизе глинозема / О.П. Берсименко, О.П. Москаленко // В сборнике «Ионные расплавы, вып.1» под ред. Ю.К. Делимарского. – Киев, 1974. – С. 241–256.
224. Ложкин, Л.Н. Катодный процесс при электролитическом получении алюминия / Л.Н. Ложкин, А.П. Попов // В сборнике докладов франко-советского симпозиума по теории электролиза алюминия под ред. А.А. Костюкова. – М.: МинЦветМет СССР, 1970. – С. 187–198.
225. Антипин, Л.Н. Электрохимия расплавленных солей / Л.Н. Антипин, С.Ф. Важенин. – М.: Metallurgizdat, 1964.
226. Kubik, C. Beitrag zum studium der elektrodenprozesse in salzschmelzen / C. Kubik, K. Matiasovsky, M. Malinovsky, J. Zeman // *Electrochimica Acta*. – 1964. – V. 9. – P. 1521–1529.
227. Haarberg, G.M. Electronic conduction in cryolite-alumina melts / G.M. Haarberg, J. Thonstad, J.J. Egan, R. Oblakowski, S. Pietrzyk // *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie*. – 1998. – Vol. 102(9). – P. 1314–1320.
228. Беляев, А.И. Одновалентный алюминий в металлургических процессах / А.И. Беляев, Л.А. Фирсанова. – М.: Metallurgizdat, 1953.

229. Ветюков, М.М. Исследование перенапряжения выделения алюминия из расплавленного криолита переменным токовым методом / М.М. Ветюков, Б.С. Дыблин, Ю.В. Борисоглебский // Электрохимия. – 1972. – Т. 8(3). – С. 343–347.
230. Борисоглебский, Ю.В. Исследование катодного перенапряжения при электролизе криолит-глиноземных расплавов / Ю.В. Борисоглебский, М.М. Ветюков, В.Б. Винокуров // Цветные металлы. – 1971. – №10. – С. 37–39.
231. Ветюков, М.М. Катодное перенапряжение и содержание натрия в алюминии при электролизе криолит-глиноземных расплавов / М.М. Ветюков, Ю.В. Борисоглебский // Цветные металлы. – 1974. – №3. – С. 30–32.
232. Dorreen, M.M.R. Current efficiency studies in a laboratory aluminium cell using the oxygen balance method / M.M.R. Dorreen, M.M. Hyland, B.J. Welch // Light Metals. – 1998. – P. 204–210.
233. Thonstad, J. Kinetics and mechanism of the Al(III)/Al electrode reaction in cryolite-alumina melts / J. Thonstad, A. Kiszka, J. Kazmierczak // Journal of Applied Electrochemistry. – 1996. – V. 26. – P. 102–112.
234. 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.
235. Tao, Sh. The influence of various LiF concentrations on the cathodic electrochemical behavior at the tungsten electrode in $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ molten salt / Sh. Tao, Yu. Di, K. Liu, K. Zhao, N. Feng, J. Peng // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – № 23915.
236. Híveš, J., Transference numbers in Na(K) cryolite-based systems, in «Molten Salts Chemistry and Technology» / J. Híveš, P. Fellner, J. Thonstad. – NY.: Wiley and Sons, 2014. – P. 95–101.
237. Gheribi, A.E. Mapping the electronic transference number of cryolitic melts / A.E. Gheribi, G. Rouaut, P. Chartrand // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2011. – V. 52. – P. 586–589.
238. Híveš, J. Transport numbers in the molten system $\text{NaF-KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / J. Híveš, P. Fellner, J. Thonstad // Ionics. – 2013. – V. 19. – P. 315–319.
239. Tao, Sh.-H. Cathodic electrochemical behavior in $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ -based melts at tungsten electrode with various cryolite ratios / Sh.-H. Tao, Y.-Zh. Di, J.P. Peng, K.-J. Liu, Y.-L. Li, N.-X. Feng // Rare Metals. – 2018. – V. 37(1). – P. 40–46.
240. Tao, Sh. Study on cyclic voltammetry in $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ molten salt electrolysis / Sh. Tao, Yu. Di, J. Peng, K. Zhao, N. Feng // Advanced Materials Research. – 2013. – V. 746. – P. 101–105.
241. Tao, Sh. Electrochemical study of potassium fluoride in a cryolite-aluminum oxide molten salt / Sh. Tao, J. Peng, Yu. Di, K. Liu, K. Zhao, N. Feng // Analytical Letters. – 2015. – V. 48(2). – P. 371–381.

242. Qiu, Zh. Aluminium electrolysis at 800-900C - A new approach to energy savings / Zh. Qiu, M. He, Q. Li // Transactions of Non-Ferrous Metal Society of China. – 1993. – V. 3(4). – P. 11–18.
243. Turkdogan, E.T. Physical chemistry of high temperature technology / E.T. Turkdogan // 1-st ed. – New York: Academic Press, 1980. – 447 p.
244. Никольский, Б.П. Справочник химика, Т. 2 / Ред. Б.П. Никольский и др. – 3-е изд., испр. Л.: ХИМИЯ, 1971. – 1168 с.
245. 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.
246. 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 // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2011. – № 15. – P. 615–621.
247. 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.
248. Nikolaev, A.Yu. Cathode process at the electrolysis of KF-AlF₃-Al₂O₃ 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.
249. Suzdaltsev, A.V. Towards the stability of low-temperature aluminum electrolysis / A.V. Suzdaltsev, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2021. – V. 168(4). – № 046521.
250. Ясинский, А.С. Электролиз суспензий глинозема в калиевом криолите: дис. ... канд. хим. наук: 05.16.02 / Андрей Станиславович Ясинский, Красноярск, Сибирский федеральный университет, 2018. – 152 с.
251. Padamata, S.K. Electrolysis of cryolite-alumina melts and suspensions with oxygen evolving electrodes: PhD thesis / Sai Krishna Padamata. Krasnoyarsk, Siberian Federal University, 2019.
252. 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.
253. Yasinskiy, A. Electrochemical reduction and dissolution of aluminium in a thin-layer refinery process / A. Yasinskiy, P. Polyakov, I. Moiseenko, S.K. Padamata // Light Metals. – 2021. – P. 519–524.
254. Yasinskiy, A. Electrochemical reduction and dissolution of liquid aluminium in thin layers of molten halides / A. Yasinskiy, P. Polyakov, Y. Yang, Zh. Wang, A. Suzdaltsev, I. Moiseenko, S.K. Padamata // Electrochimica Acta. – 2021. – V. 366. – №137436.
255. Kirik, S.D. NaF-KF-AlF₃ system: Phase transition in K₂NaAl₃F₁₂ ternary fluoride / S.D. Kirik, Yu.N. Zaitseva, D.Yu. Leshok, A.S. Samoilo, P.S. Dubinin, I.S. Yakimov, D.A. Simakov, A.O. Gusev // Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 54. – P. 5960–5969.

256. Yan, H. Surface tension and density in the KF-NaF-AlF₃-based electrolyte / H. Yan, J. Yang, and W. Li // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2011. – V. 56(11). – P. 4147–4151.
257. 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. – V. 64(4). – P. 151–159.
258. Vaskova, Z. Density of low-temperature KF-AlF₃ aluminum baths with Al₂O₃ and AlPO₄ additives / Z. Vaskova, M. Kontrik, J. Mlynarikova, M. Boca // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2015. – V. 46. – P. 485–493.
259. Барабошкин, А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А.Н. Барабошкин. – М.: Наука, 1976.
260. Royset, J. Scandium in aluminium alloys / J. Royset, N. Ryum // *International Materials Reviews*. – 2005. – V. 50. – P. 19–44.
261. Royset, J. Scandium in aluminium alloys overview: physical metallurgy, properties and applications / J. Royset // *Metallurgical Science and Technology*. – 2007. – P. 11–21.
262. Напалков, В.И. Лигатуры для производства алюминиевых и магниевых сплавов / В.И. Напалков, Б.И. Бондарев, В.И. Тарарышкин, М.В. Чухров. – М.: Metallurgy, 1983.
263. Ткачева, О.Ю. Влияние условий кристаллизации на структуру и модифицирующую способность Al-Sc-сплавов / О.Ю. Ткачева, И.Г. Бродова, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 2016. – № 6. – С. 55–64.
264. Sidorov, V. Density, electroresistivity and magnetic susceptibility of Al-Sc alloy in crystalline and liquid states / V. Sidorov, I. Polovov, B. Rusanov, N. Katkov, V. Mikhailov, P. Popel, K. Maksimtsev, A. Mukhamadeev, G. Patronov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 787. – P. 1345–1348.
265. Kalashnikov, A.O. Rare earth deposits of the Murmansk region, Russia - A review / A.O. Kalashniko, N.G. Konopleva, Ya.A. Pakhomovsky, G.Yu. Ivanyuk // *Economic Geology*. – 2016. – V. 111. – P. 1529–1559.
266. Pownceby, M.I. Recovery and processing of zircon from Murray Basin mineral sand deposits / M.I. Pownceby, S.G. Jparrow, H. Aral, L.K. Smith, W.J. Bruckard // *Transactions of Institutions of Mining and Metallurgy C*. – 2015. – V. 124. – P. 240–253.
267. Lymperopoulou, T. Optimizing conditions for scandium extraction from bauxite residue using Taguchi methodology / T. Lymperopoulou, P. Georgiou, L.-A. Tsakanika, K. Hatzilyberis, M. Ochsenkuhn-Petropoulou // *Minerals*. – 2019. – V. 9. – № 236.
268. 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.

269. Ye, Q. Solvent extraction behavior of metal ions and selective separation Sc^{3+} in phosphoric acid medium using P204 / Q. Ye, G. Li, B. Deng, J. Luo, M. Rao, Z. Peng, Y. Zhang, T. Jiang // *Separation and Purification Technology*. – 2019. – V. 209. – P. 175–181.
270. Li, G. Extraction of scandium from scandium-rich material derived from bauxite ore residues / G. Li, Q. Ye, B. Deng, J. Luo, M. Rao, Z. Peng, T. Jiang // *Hydrometallurgy*. – 2018. – V. 176. – P. 62–68.
271. Moxnes, B. Addition of refractories from spent potlining to alumina reduction cells to produce Al-Si alloys / B. Moxnes, H. Gikling, H. Kvande, S. Rolseth, K. Straumsheim // *Light Metals*. – 2003. – P. 329–334.
272. Samsonov, G.V. The conditions, structure and some properties of phases in the Al-B system / G.V. Samsonov, V.A. Neronov, L.K. Lamikhov // *Journal of Less-Common Metals*. – 1979. – V. 67. – P. 291–296.
273. Напалков, В.И. Легирование и модифицирование магния и алюминия / В.И. Напалков, С.В. Махов. – М.: МИСИС. – 2002. – 376 с.
274. Нерубащенко, В.В. Получение лигатуры Al-Zr в электролизных ваннах / В.В. Нерубащенко, В.В. Волейник, А.П. Крымов, В.Г. Галочка, В.И. Напалков // *Цветные металлы*. – 1978. – №3. – С. 36–38.
275. Абрамов, А.А. Совершенствование технологии производства лигатуры алюминий-бор в электролизере / А.А. Абрамов, В.И. Шпаков, В.А. Крюковский // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 1979. – №14. – С. 22–24.
276. Москвитин, В.И. Изучение взаимодействия оксида скандия с криолитовыми расплавами / В.И. Москвитин, С.В. Махов, В.И. Напалков // *Технология легких сплавов*. – 1990. – №2. – С. 33–36.
277. Пруцков, Д.В. Электрохимия и технология сплавов алюминия с кремнием в криолит-оксидных расплавах дис. ... д-ра хим. наук: 05.16.02 / Пруцков Дмитрий Владимирович, Днепропетровск, Украинский химико-технологический университет, 1995. – 271 с.
278. Пруцков, Д.В. Кинетика образования алюмокремниевого сплава в системе жидкий алюминий – криолит-глиноземкремнеземный расплав / Д.В. Пруцков, А.А. Андрийко, Р.В. Чернов, Ю.К. Делимарский, Л.П. Хвалин // *Украинский химический журнал*. – 1983. – Т. 49(8). – С. 845–849.
279. Grjotheim, K. Electrolytic deposition of silicon and of silicon alloys: Part I: Physicochemical properties of the $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mixtures / K. Grjotheim, K. Matiasovsky, P. Fellner, A. Silny // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 1971. – V. 10(2). – P. 79–82.
280. Boe, G. Electrolytic deposition of silicon and of silicon alloys: Part II: Decomposition voltages of components and current efficiency in the electrolysis of the $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mixtures / G.

- Boe, K. Grjotheim, K. Matiasovsky, P. Fellner // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 1971. – V. 10(3). – P. 179–183.
281. Boe, G. Electrolytic deposition of silicon and of silicon alloys, Part III: Deposition of silicon and aluminum using a copper cathode / G. Boe, K. Grjotheim, K. Matiasovsky, P. Fellner // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 1971. – V. 10(4). – P. 281–285.
282. Пат. 2566768 РФ МПК C01B 35/04, C01F 7/00 Композиция боридов алюминия и способ ее получения / Коган Б.С., [и др.], РФ; Патентообладатель: Акционерное общество «Уральский научно-исследовательский химический институт с опытным заводом» (АО «УНИХИМ с ОЗ») (РФ) – заявл. 07.07.2014; опубл. 27.10.2015.
283. Agaogullari, D. Aluminum diboride synthesis from elemental powders by mechanical alloying and annealing / D. Agaogullari, H. Gokce, I. Duman, M. Lutfi Ovecoglu // *Journal of European Ceramic Society*. – 2012. – V. 32. – P. 1457–1462.
284. Birol, Y. Production of Al–B alloy by heating Al/KBF₄ powder blends / Y. Birol // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 481. – P. 195–198.
285. Wang, Q. Production of Al-B master alloys by mixing KBF₄ salt into molten aluminum / Q. Wang, H. Zhao, Zh. Li, L. Shen, J. Zhao // *Transactions of Nonferrous Metal Society of China*. – 2013. – V. 23. – P. 294–300.
286. Savas, O. A Taguchi optimisation for production of Al-B master alloys using boron oxide / O. Savas, R. Kayikci // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 580. – P. 232–238.
287. 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.
288. Махов, С.В. Основы кинетики алюминотермического восстановления скандия из хлоридно-фторскандиатных расплавов / С.В. Махов, В.И. Москвитин // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 1998. – № 2. – С. 13–16.
289. Яценко, С.П. Получение лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей. II. Солевая система фторида и хлорида кальция для получения скандиевой лигатуры // *Расплавы*. – 2008. – № 6. – С. 85–89.
290. Пат. 2214574 РФ МПК C22C 1/03 Способ получения лигатуры скандий-алюминий (его варианты) / Шубин А.Б. [и др.], РФ; Патентообладатель: Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 16.10.1997; опубл. 10.01.1999.
291. 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.

292. Межд. заявка WO2006/079353A1 МПК C25C3/36 Method for the production of an aluminum-scandium master alloy / P. Schwellinger, DE; Applicants: Alcan Technology & Management Ltd. (CH), Schwellinger Pius (DE) – заявл. 25.01.2005; опубл. 03.08.2006.
293. Shtefanyuk, Yu.M. Production of Al-Sc alloy by electrolysis of cryolite-scandium oxide melts / Yu.M. Shtefanyuk, V.Kh. Mann, V.V. Pingin, D.A. Vinogradov, Yu.P. Zaikov, O.Yu. Tkacheva, A.Yu. Nikolaev, A.V. Suzdaltsev // *Light Metals*. – 2015. – P. 589–593.
294. 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.
295. 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.
296. 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.
297. 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.
298. 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.
299. Tian, Y. Preparation of Al-Sc alloy in chloride system with molten salt electrolysis / Y. Tian, B. Sun, Yu. Zhai // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 1998. – V. 8. – P. 626–631.
300. Кузьмин, М.П. Получение силуминов с использованием отходов кремниевого производства / М.П. Кузьмин, Л.М. Ларионов, В.В. Кондратьев, М.Ю. Кузьмина, В.Г. Григорьев, А.В. Книжник, А.С. Кузьмина // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 2019. – №4. – С. 4–15.
301. Пат. 2321649 РФ МПК C22C 1/02, C22C 21/02 Способ получения силуминов / Афанасьев В.К. [и др.], РФ; Патентообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Сибирский государственный индустриальный университет (РФ) – заявл. 10.08.2006; опубл. 10.04.2008.
302. Пат. 2148670 РФ МПК C22C 1/10, C22C 21/02 Способ производства алюминиево-кремниевого сплава / Коршунов Е.А. [и др.], РФ; Патентообладатель: Коршунов Евгений Алексеевич (РФ) – заявл. 24.03.1999; опубл. 10.05.2000.
303. Li, L. Preparation of solar grade silicon precursor by silicon dioxide electrolysis in molten salts / L. Li, J. Guan, A. Liu, Z. Shi, M. Korenko, J. Xu, B. Gao, Z. Wang // *TMS EPD Congress*. – 2015. – P. 209–217.

304. Пат. 2232827 РФ МПК C22C 21/00, C22C 1/03, C22F 3/00 Способ приготовления лигатуры алюминий-тугоплавкий металл / Знаменский Л.Г., РФ; Патентообладатель: Южно-Уральский государственный университет (РФ) – заявл. 03.02.2003; опубл. 20.07.2004.
305. Belov, N.A. Effect of Zr additions and annealing temperature on electrical conductivity and hardness of hot rolled Al sheets / N.A. Belov, A.N. Alabin, I.A. Matveeva, D.G. Eskin // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. – V. 25. – P. 2817–2826.
306. Александровский, С.В. Влияние технологических факторов на получение алюминиевых лигатур с цирконием и скандием / С.В. Александровский, А.Р. Эрданов // *Металлург*. – 2007. – V. 51. – P. 394–398.
307. Григорьев, В.М. Исследование цирконийсодержащих сплавов алюминия / В.М. Григорьев // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 2001. – № 3. – С. 30–39.
308. Яценко, С.П. Получение лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей. III. Многокомпонентные модифицирующие лигатуры алюминия со скандием, цирконием и гафнием / С.П. Яценко, Н.А. Хохлова, Л.А. Пасечник, Н.А. Сабирзянов // *Расплавы*. – 2010. – № 2. – С. 89–94.
309. Пат. 2482209 РФ МПК C22C 35/00, C22C 1/02 Способ получения лигатуры алюминий-цирконий (варианты) / Махов С.В. [и др.], РФ; Патентообладатель: Махов Сергей Владимирович (РФ) – заявл. 19.03.2012; опубл. 20.05.2013.
310. Огородов, Д.В. Способы получения лигатуры Al-Zr (обзор) / Д.В. Огородов, Д.А. Попов, А.В. Трапезников // *Труды ВИАМ*. – 2015. – № 11. – С. 2–11.
311. Агафонов, С.Н. Фазообразование при алюминотермическом восстановлении ZrO_2 / С.Н. Агафонов, С.А. Красиков, А.А. Пономаренко, Л.А. Овчинникова // *Неорганические материалы*. – 2012. – № 48(8). – С. 927–934.
312. Rajagopalan, P.K. Production of Al-Zr master alloy starting from ZrO_2 / P.K. Rajagopalan, I.G. Sharma, T.S. Krishnan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – V. 285. – P. 212–215.
313. Агафонов, С.Н. Металлотермическое восстановление циркония из оксидов / С.Н. Агафонов, С.А. Красиков, Л.Б. Ведмидь, С.В. Жидовинова, А.А. Пономаренко // *Цветные металлы*. – 2013. – № 12. – С. 66–70.
314. Liu, F. Preparation of aluminum-zirconium master alloy by aluminothermic reduction in cryolite melt / F. Liu, C. Ding, W. Tao, X. Hu, B. Gao, Z. Shi, Z. Wang // *JOM*. – 2017. – V. 69. – P. 2644–2647.
315. Bao, M.G. Solubility of ZrO_2 in cryolite-based molten salt system / M.G. Bao, Z.W. Wang, B.L. Gao, Z.N. Shi, X.W. Hu, J.Y. Yu // *Advanced Materials Research*. – 2014. – V. 968. – P. 67–71.

316. Tsuda, T. Electrodeposition of Al-Zr alloys from Lewis acidic aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride melt / T. Tsuda, C.L. Hussey, G.R. Stafford, O. Kongstein // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2004. – V. 151(7). – P. C447–C454.
317. Polyakova, L.P. Cathodic processes at electrolysis of chloride and chloride-fluoride melts of zirconium / L.P. Polyakova, P.T. Stangrit // *Electrochimica Acta*. – 1982. – V. 27. – P. 1641–1645.
318. Chen, Z. Electrochemical behavior of zirconium in the LiCl-KCl molten salt at Mo electrode / Z. Chen, Y.J. Li, S.J. Li // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – P. 5958–5961.
319. Brown, D. Halides of the transition elements. Halides of the lanthanides and actinides / D. Brown. – London, John Wiley, 1968.
320. Соколова, Ю.В. Синтез и некоторые свойства фторскандатов калия / Ю.В. Соколова, Р.Н. Черепанин, Т.Б. Сагалова // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 2006. – № 2. – С. 40–44.
321. Ambrova, M. Solubilities of lanthanum oxide in fluoride melts: Part I. Solubility in M_3AlF_6 ($M = Li, Na, K$) / M. Ambrova, J. Jurisova // *Thermochimica Acta*. – 2006. – V. 443. – P. 105–108.
322. Ambrova, M. On the solubility of lanthanum oxide in molten alkali fluorides / M. Ambrova, J. Jurisova, V. Danielik, J. Gabcova // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2008. – V. 91. – P. 569–573.
323. Guo, X. Semiempirical model for the solubility of rare earth oxides in molten fluorides / X. Guo, Zh. Sun, J. Sietsma, Y. Yang // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2016. – V. 55. – P. 4773–4781.
324. Tian, Zh. Solubility of Sc_2O_3 in Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 melts / Zh. Tian, X. Hu, Ya. Lai, Sh. Yang, Sh. Ye, J. Li // *6th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*. – 2015. – P. 105–112.
325. 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.
326. Pershin, P.S. Synthesis of Al-Zr alloys via ZrO_2 aluminium-thermal reduction in $KF-AlF_3$ -based melts / P.S. Pershin, A.A. Kataev, A.A. Filatov, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2017. – V. 48. – P. 1962–1969.
327. Першин, П.С. Алюмотермическое получение сплавов Al-Zr в расплаве $KF-AlF_3$ / П.С. Першин, А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2016. – № 5. – С. 413–421.
328. Danielik, V. Low-melting electrolyte for aluminum smelting / V. Danielik, J. Hives // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2004. – V. 49. – P. 1414–1417.

329. Kubinakova, E. Advanced technology for Al-Zr alloy synthesis: Electrochemical investigation of suitable low-melting electrolytes / E. Kubinakova, V. Danielik, J. Hives // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 738. – P. 151–157.
330. Kubinakova, E. Al-Zr alloys synthesis: characterization of suitable multicomponent low-temperature melts / E. Kubinakova, V. Danielik, J. Hives // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2020. – V. 9. – P. 594–600.
331. Bao, M. Electrical conductivity of NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃-ZrO₂ molten salts / M. Bao, Zh. Wang, B. Gao, Zh. Shi, X. Hu, J. Yu // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2013. – V. 23. – P. 3788–3792.
332. Kubikova, B. Phase analysis and volume properties of the (LiF-NaF-KF)_{eut}-K₂ZrF₆ system / B. Kubikova, I. Mackova, M. Boca // *Monatshefte für Chemie*. – 2013. – V. 144. – P. 295–300.
333. Pavlik, V. Interaction of metallic zirconium and its alloys Zry-2 and E110 with molten eutectic salt of LiF-NaF-KF containing zirconium fluoride components / V. Pavlik, P. Barborik, M. Boca, Z. Vaskova // *Chemical Papers*. – 2015. – V. 70. – P. 197–205.
334. 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. – V. 2019(8). – P. 781–786.
335. Kataev, A. The behavior of KBF₄ in potassium-cryolite-based melts / A. Kataev, O. Tkacheva, A. Redkin, A. Rudenko, A. Dedyukhin, Yu. Zaikov // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – V. 162. – P. H283–H286.
336. Chrenkova, M. Density and viscosity of the (LiF-NaF-KF)_{eut}-KBF₄-B₂O₃ melts / M. Chrenkova, V. Danek, R. Vasiljev, A. Silny, V. Kremenetsky, E. Polyakov // *Journal of Molecular Liquids*. – 2003. – V. 102. – P. 213–226.
337. 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.
338. Zaikov, Yu.P. Interaction between SiO₂ and a KF-KCl-K₂SiF₆ melt / Yu.P. Zaikov, A.V. Isakov, I.D. Zakiryanova, O.G. Reznitskikh, O.V. Chemezov, A.A. Redkin // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2014. – V. 118. – P. 1584–1588.
339. Исаков, А.В. Электролитическое получение кремния из галогенидных и оксидно-галогенидных расплавов: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.03 / Андрей Владимирович Исаков, Екатеринбург, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 2013. – 113 с.
340. Zhuk, S.I. Silicon electrodeposition from chloride-fluoride melts containing K₂SiF₆ and SiO₂ / S.I. Zhuk, V.A. Isaev, O.V. Grishenkova, A.V. Isakov, A.P. Apisarov, Y.P. Zaykov // *Journal of Serbian Chemical Society*. – 2017. – V. 82. – P. 51–62.

341. Guan, J. Study on the mechanism of Al-Si alloy preparation via aluminothermic reduction–molten salt electrolysis in KF-AlF₃ molten salt / J. Guan, K. Xie, A. Liu, Zh. Shi, G. Chen, M. Boca // *Materials Today Communications*. – 2021. – V. 29. – №102959.
342. Кушхов, Х.Б. Электрохимический синтез интерметаллических и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов в ионных расплавах: достижения и перспективы / Х.Б. Кушхов, М.Р. Тленкопачев // *Журнал общей химии*. – 2021. – Т. 91. – № 2. – С. 301–325.
343. Кушхов, Х.Б. Совместное электровосстановление ионов хрома и бора и электрохимический синтез боридов хрома в галогенидно-оксидных расплавах / Х.Б. Кушхов, М. Адамокова, О.Б. Ашинова, Р.Х. Карацукова // *Расплавы*. – 2020. – № 1. – С. 52–64.
344. Савицкий, Е.М. Прогнозирование неорганических соединений с помощью ЭВМ / Е.М. Савицкий, В.Б. Грибуля. – М.: Наука, 1977.
345. Исаев, В.А. Электрохимическое фазообразование / В.А. Исаев. – Российская акад. наук, Уральское отд-ние, Ин-т высокотемпературной электрохимии. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007.
346. Milchev, A. *Electrocrystallization. Fundamentals of Nucleation and Growth* / A. Milchev. – New York, Springer Science+Business Media, 2002.
347. 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.
348. 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.
349. Першин, П.С. Катодные процессы при синтезе сплавов Al-Zr в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃-ZrO₂ / П.С. Першин, А.А. Филатов, А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // *Бутлеровские сообщения*. – 2017. – Т. 49. – № 2. – С. 110–116.
350. Филатов, А.А. Получение сплавов и лигатур Al-Zr при электролизе расплавов KF-NaF-AlF₃-ZrO₂ / А.А. Филатов, П.С. Першин, А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев // *Цветные металлы*. – 2017. – № 11. – С. 27–31.
351. Filatov, A.A. Synthesis of Al-Zr master alloys via the electrolysis of KF-NaF-AlF₃-ZrO₂ melts / A.A. Filatov, P.S. Pershin, A.V. Suzdaltsev, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2018. – V. 165(2). – P. E28–E34.
352. Филатов, А.А. Кинетика электровыделения циркония и алюминия из расплавов KF-AlF₃-ZrO₂ / А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, А.Ю. Николаев, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2019. – № 3. – С. 287–304.

353. Филатов, А.А. Кинетика электроосаждения бора в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ / А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // В сборнике: Современные электрохимические технологии и оборудование. Материалы Международной научно-технической конференции. Минск, 2021. – С. 96–98.
354. Sverdlov, Yu. Electrodeposition of AlB_{12} from the $\text{KBF}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ melt / Yu. Sverdlov, A. Suzdaltsev, A. Nikolaev, Yu. Zaikov // 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry: Book of Abstracts, 21-23 Oct. 2015, Moscow: IPCE RAS. – P. 154.
355. Kaptay, G. The conversion of phase diagrams of solid solution type into electrochemical synthesis diagrams for binary metallic systems on inert cathodes / G. Kaptay // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 60. – С. 401–409.
356. Свердлов, Ю.В. Теоретические аспекты получения боридов алюминия методом высокотемпературного электрохимического синтеза из расплавленных солей / Ю.В. Свердлов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // Труды Кольского научного центра РАН. – 2015. – Вып. 5(31). – С. 274–276.
357. Першин, П.С. Получение алюмо-кремниевых сплавов в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-SiO}_2$ / П.С. Першин, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 43. – № 9. – С. 116–120.
358. Катаев, А.А. Получение сплавов Al-B в расплавленных солях / А.А. Катаев, А.В. Суздальцев, О.Ю. Ткачева, Ю.П. Зайков // Труды Кольского научного центра РАН. – 2015. – Вып. 5(31). – С. 139–143.
359. Пат. 2610182 РФ МПК С22С 21/00, С22С 1/02 Способ получения лигатурного сплава алюминий-бор / Зайков Ю.П. [и др.], РФ; Патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 16.07.2015; опубл. 08.02.2017.
360. Катаев, А.А. Получение лигатуры Al-B алюмотермическим восстановлением KBF_4 и B_2O_3 в среде расплавленных солевых флюсов / А.А. Катаев, О.Ю. Ткачёва, Н.Г. Молчанова, Ю.П. Зайков // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2019. – № 3. – С. 20–29.
361. Катаев, А.А. Получение сплавов Al-B восстановлением KBF_4 и B_2O_3 в легкоплавких криолитовых расплавах: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.03 / Александр Александрович Катаев, Екатеринбург, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 2019. – с. 113.
362. Суздальцев, А.В. Обзор современных способов получения лигатур Al-Sc / А.В. Суздальцев, А.Ю. Николаев, Ю.П. Зайков // Цветные металлы. – 2018. – № 1. – С. 69-73.

363. Суздальцев, А.В. Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов / А.В. Суздальцев, А.А. Филатов, А.Ю. Николаев, А.А. Панкратов, Н.Г. Молчанова, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2018. – № 1. – С. 5–13.
364. 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.
365. Филатов, А.А. Сравнительный анализ современных способов производства лигатур Al-Zr / А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // *Цветные металлы*. – 2021. – № 4. – С. 78-86.
366. Пат. 2593246 РФ МПК С22С 1/03 Способ получения лигатуры алюминий-скандий / Манн В.Х. [и др.], РФ; Патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью "Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр" (РФ) – заявл. 22.04.2015; опубл. 10.08.2016.
367. Пат 2599312 РФ МПК С22С 1/02, С22С 21/00, С22В 21/02 Электролитический способ непрерывного получения алюминиевого сплава со скандием / Зайков Ю.П. [и др.], РФ; Патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 05.03.2015; опубл. 10.10.2016.
368. Межд. заявка WO2016/171584A1 МПК С22С 1/03, С22С 21/00 Method for producing aluminum-scandium ligature / Манн В.Х. [и др.], РФ; Патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью "Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр" (РФ) – заявл. 14.03.2016; опубл. 27.10.2016.
369. Пат. 2629418 РФ МПК С22С 21/00 Способ непрерывного получения алюминиевой лигатуры с 2 мас. % скандия / Зайков Ю.П. [и др.], РФ; Патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 07.09.2016; опубл. 29.08.2017.
370. Пат. 2716727 РФ МПК С22С 21/00 Электролитический способ получения лигатур алюминия из оксидного сырья / Суздальцев А.В. [и др.], РФ; Патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 16.08.2019; опубл. 16.03.2020.
371. Пат. 2658556 РФ МПК С22С 35/00, С22С 21/00, С25С 3/36 Способ получения лигатур алюминия с цирконием / Суздальцев А.В. [и др.], РФ; Патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 24.08.2017; опубл. 21.06.2018.
372. 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 Journal of Nonferrous Metals*. – 1999. – V. 9. – P. 171–174.

373. 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.
374. 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.
375. 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 Int. Symp. High-Temperature Temperature Metallurgical Processing*. – 2019. – P. 321–326.
376. Пат. 101724288 KR IPC C22C21/00, C25C3/08, C25C3/12 Method for producing aluminum-scandium alloy with high purity / Lee G.G. [et al.], KR; Applicant: Research Institute of Industrial Science and Technology (KR) – priority 17.07.2015; published 26.01.2017.
377. Пат. 101978140 KR IPC C25C3/02, C25C3/06, C25C3/18, C25C3/34 Apparatus for producing aluminum-scandium alloy and method using the same / Lee G.G. [et al.], KR; Applicant: Research Institute of Industrial Science and Technology (KR) – priority 22.11.2017; published 15.05.2019.
378. Пат. 104746106 CN IPC C25C3/02, C25C3/06, C25C3/18, C25C3/34 Molten salt electrolysis method for preparing aluminum-scandium intermediate alloy / Tian Zh. [et al.], CN; Applicant: Central South University (CN) – priority 21.04.2015; published 01.07.2015.
379. ГОСТ Р 53777-2010 Лигатуры алюминиевые. ТУ, 2010; BS EN 575: Aluminium and aluminium alloys. Master alloys produced by melting. Specifications, 1996.
380. Murray, J.L. The Al–Sc (aluminum–scandium) system / J.L. Murray // *Journal of Phase Equilibria*. – 1988. – V. 19. – P. 380–384.
381. Martinez, A.M. Production of Al-Sc alloy by electrolysis from cryolite melt using secondary feedstock material / A.M. Martinez, S. Senanu, H. Gudbrandsen, K.S. Osen, A. Store, Zh. Wang, O. Kjos // *Materials Proceedings*. – 2021. – V. 5. – № 41.
382. Попова, Э.А. Влияние температуры на формирование стабильных и метастабильных алюминидных фаз в сплавах системы Al-Zr-Nb / Э.А. Попова, П.В. Котенков, И.О. Гилев, С.Ю. Мельчаков, А.Б. Шубин // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 2020. – № 2. – С. 66–72.
383. Obiso, D. CFD Investigations of bath dynamics in a pilot-scale TSL furnace / D. Obiso, M. Reuter, A. Richter // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2021. – V. 52. – P. 3064–3077.
384. Lohar, A.K. Microstructural investigations on as-cast and annealed Al-Sc and Al-Sc-Zr alloys / A.K. Lohar, B. Mondal, D. Rafajab, V. Klemm, S.C. Panigrahi // *Materials Characterization*. – 2009. – V. 60. – P. 1387–1394.

УТВЕРЖДАЮ
ВрИО Директора
ИВТЭ УрО РАН


А.Е. Дедохин
« » 2016 г.



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «РУСАЛ ИТЦ»


Д.Н. Макаров
«21» ноября 2016 г.



АКТ

изготовления объекта испытаний

Экспериментальная установка для получения лигатурного сплава Al-Sc с содержанием скандия 1,5 – 2,0 %

Соглашение о предоставлении субсидии с Минобрнауки России
от «21» августа 2014 г. № 14.607.21.0042

«21» октября 2016 г.

Комиссия в составе:

Председатель	<i>Руководитель проекта</i>	<i>Виноградов Д.А</i>
члены комиссии	<i>Менеджер проекта</i>	<i>Кузубов Д.В.</i>
	<i>Менеджер проекта</i>	<i>Храмов Д.С.</i>

назначенная приказом по ООО «РУСАЛ ИТЦ» от «17» октября 2016 г. № РИТЦ-16-П1080, в период с «18» октября 2016 г. по «21» октября 2016 г. проверила факт изготовления объектов испытаний.

1. Комиссии предъявлены:

- 1.1. Экспериментальная установка для получения лигатурного сплава Al-Sc с содержанием скандия 1,5 – 2,0 % (далее - Объекты испытаний) в количестве 1 шт.
- 1.2. ЭКД на экспериментальную установку для получения лигатурного сплава Al-Sc с содержанием скандия 1,5 – 2,0 %.
- 1.3. Договор №9110R385 от 23 мая 2016 г.

2. В результате проверки установлено:

2.1. Объекты испытаний изготовлены ООО «РУСАЛ ИТЦ» г. Красноярск в период с «01» июля 2016 г. по «15» октября 2016 г. в соответствии с ЭКД на экспериментальную установку для получения лигатурного сплава Al-Sc с содержанием скандия 1,5 – 2,0 % в комплектности, установленной техническим заданием на выполнение научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по теме: «Разработка энергосберегающего способа получения алюминия, содержащего бор или скандий с использованием расплавленных солей» к Договору №9110R385 от 23 мая 2016 г.

3. Вывод

Объект испытаний пригоден для проведения испытания по Программе и методикам 14.607.21.0042.ПМ.ЭУ.ЛС.

Председатель комиссии

Члены комиссии

Виноградов Д.А

Кузубов Д.В.

Храмов Д.С.