

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ БОРА В РАСПЛАВЕ $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Одним из основных факторов, определяющим срок службы и энергоэффективность электролизеров для производства алюминия, является проникновение электролита в катодные графитовые подины электролизера на межфазных границах алюминий-подина-электролит. Для устранения этого процесса в литературе предлагаются способы механического и электролитического нанесения покрытий, смачиваемых алюминием. Преимущественно внимание уделяется нанесению покрытий из тугоплавких боридов тугоплавких элементов [1-3], причем наиболее эффективными можно считать способы нанесения покрытий из расплавленных электролитов непосредственно перед электролитическим получением алюминия.

В настоящей работе при помощи электрохимических методов анализа изучена кинетика электровосстановления бора из расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

Измерения проводили в расплаве KF-AlF_3 с мольным отношением $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$ мол/мол и добавками Al_2O_3 и B_2O_3 методами хроновольтамперометрии и хронопотенциометрии в трех-электродной ячейке из графита в атмосфере воздуха при температуре 750°C . Для измерений использовали PGSTAT AutoLab 302N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Омическое падение напряжения в измерительной цепи определяли процедурой "I-Interrupt" с целью компенсации. В качестве рабочих электродов использовали полупогруженные стержни из вольфрама, в качестве противоэлектрода – графитовый тигель ячейки. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала газового электрода CO/CO_2 [4].

Хроновольтамперограммы и хронопотенциограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF_3 с 1,0 мас.% Al_2O_3 при 750°C и варьировании условий поляризации приведены на рисунке 1. Электровосстановление алюминия протекает при потенциале отрицательнее $-1,3$ В относительно потенциала газового электрода CO/CO_2 , при этом на хроновольтамперограммах в зависимости от скорости развертки в области потенциалов от $-1,7$ до $-2,1$ В формируется пик электровосстановления алюминия **Al**.

Увеличение тока катодного пика **Al** и смещение потенциала в отрицательную область при повышении скорости развертки потен-

циала указывает на протекание исследуемого процесса в условиях диффузионного контроля, осложненного замедленностью других процессов. При повышении скорости развертки потенциала выше 0,5 В/с на хроновольтамперограммах в области потенциалов около -0,5 В начинает проявляться катодный пик **Al-W**, связанный с разрядом примесных ионов или разрядом ионов алюминия с образованием интерметаллидных соединений Al-W.

Хронопотенциограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF_3 с 1,0 мас.% Al_2O_3 при 750°C , 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 $1,2 \text{ A/cm}^2$.

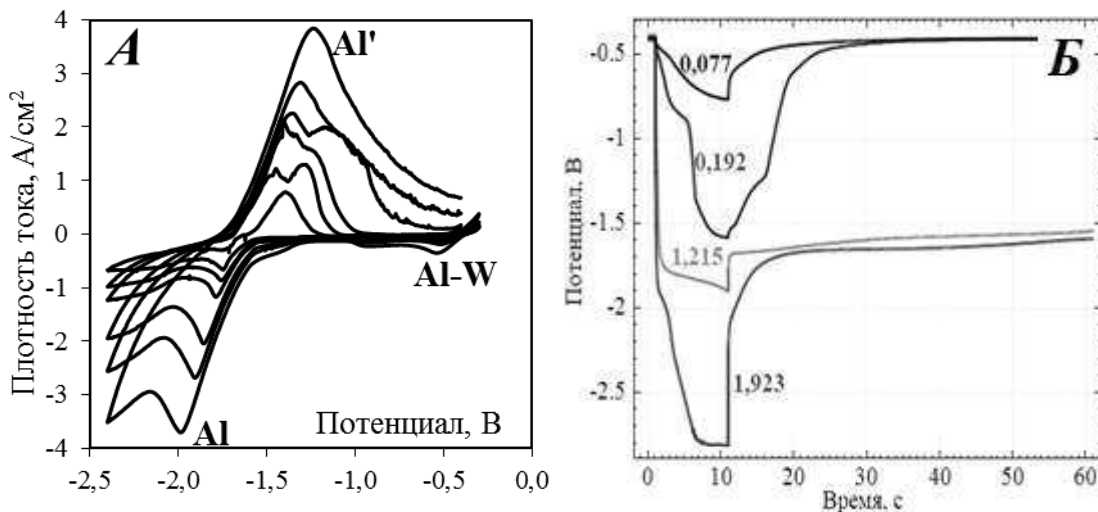


Рисунок 1 – Хроновольтамперограммы (А) и хронопотенциограммы (Б), полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF_3 с 1,0 мас.% Al_2O_3 при температуре 750°C

При добавлении 0,5 мас.% B_2O_3 в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на хроновольтамперограммах и хронопотенциограммах в области потенциалов отрицательнее -0,8 В появляются дополнительные пики **Al+B** и площадки тока, связанные с электровосстановлением бора и совместного электровосстановления бора и алюминия (см. рисунок 2).

При повышении скорости развертки потенциала плотность тока пиков электровосстановления бора на хроновольтамперограммах увеличивается, причем потенциалы пиков не меняются, что характерно

для обратимого процесса, протекающего в условиях диффузионного контроля.

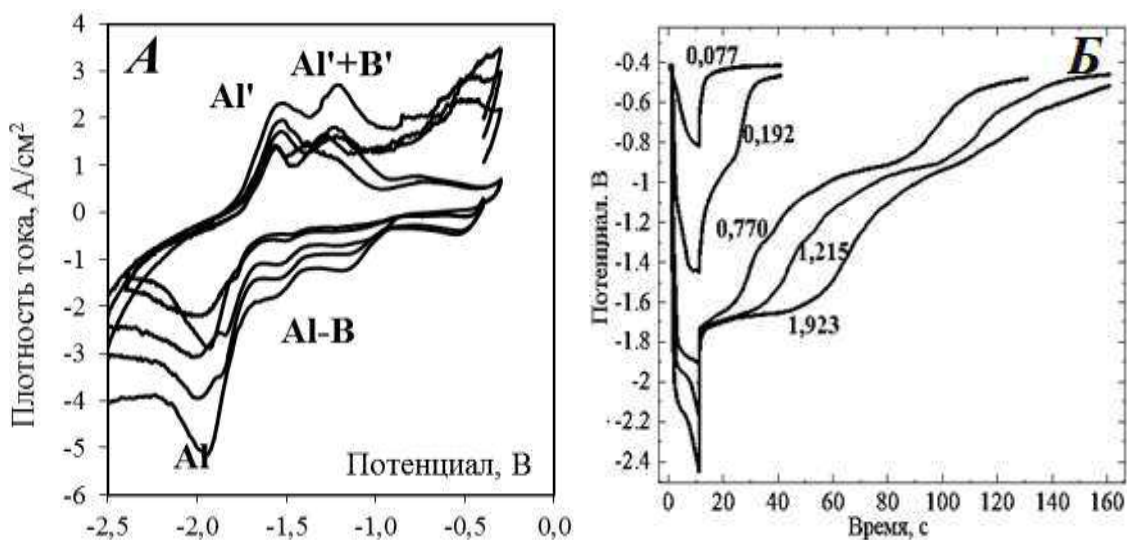


Рисунок 2 – Хроновольтамперограммы (А) и хронопотенциограммы (Б), полученные на вольфраме в расплаве 1,3KF-AlF₃ с 1,0 мас.% Al₂O₃ и 0,5 мас.% В₂O₃ при температуре 750°С

Из представленных результатов могут быть подобраны условия формирования бора и боридных покрытий на катоды электролизеров для получения алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Suzdaltsev A.V. Review-Synthesis of aluminum master alloys in oxide-fluoride melts: A review / Suzdaltsev A.V., Pershin P.S., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. // Journal of the Electrochemical Society. – 2020. – Vol. 167(10). – № 102503.
- 2 Gorlanov E.S. Electrochemical borating of titanium-containing carbographite materials / Gorlanov E.S., Bazhin V.Y., Vlasov A.A. // Russian Metallurgy (Metally). – 2017. – Vol. 2017(6). – P. 489-493
- 3 Kontrik, M. A corrosion mechanism of titanium diboride in KF-AlF₃-Al₂O₃ melt / Kontrik, M., Simko F., Galuskova D., Nosko M., Bizovska V., Hicak M., Galusek D., Rakhmatullin A., Korenko M. // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – Vol. 38. – P. 1143-1151.