

А.А. Филатов,
А.В. Суздальцев, канд. хим. наук
Ю.П. Зайков, проф., д-р хим. наук
(ИВТЭ УрО РАН, УрФУ, г. Екатеринбург)

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ВО ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

В настоящее время сплавы на основе системы Al-Zr все чаще применяют в аэрокосмической отрасли, авиастроении и энергетике благодаря их малой плотности, высокой прочности, коррозионной стойкости, термостойкости и относительно высокой электропроводности [1]. Разрабатываемый нами способ получения сплавов и лигатур Al-Zr при электролизе оксидно-фторидных расплавов KF-NaF-AlF₃ с добавками ZrO₂ [2] включает в себя ряд взаимосвязанных процессов, протекающих вблизи жидкометаллического алюминиевого катода. Для определения параметров электролиза расплавов KF-AlF₃, NaF-AlF₃ и KF-NaF-AlF₃ с добавками ZrO₂ необходимы данные о закономерностях электровосстановления циркония и алюминия из исследуемых расплавов.

В данной работе была изучена кинетика электровосстановления оксида циркония во фторидных расплавах.

Эксперименты проводили на воздухе в трехэлектродном реакторе, для защиты от выгорания и протекания расплава внутренний графитовый тигель, размещали в защитном алундовом контейнере. Зазор между алундовым контейнером и графитовым тиглем заполняли графитовой крошкой. Там же размещали нихромовый токоподвод. В графитовый тигель реактора загружали исследуемый расплав массой 150-200 г и нагревали до рабочей температуры. После плавления в расплав погружали электроды, добавляли необходимое количество оксида циркония (0.5-1.5 мас. %) и выдерживали смесь в течение 60 минут для максимального растворения загруженного оксида. Опыты проводили в атмосфере воздуха в условиях естественной конвекции расплава. По окончании эксперимента, расплав сливали в изложницу и анализировали. При измерениях вспомогательным электродом (противоэлектродом) служил графитовый тигель реактора. В качестве рабочего электрода использовали стержни из вольфрама (Ø 0.8 мм, погружение 10 мм) и стеклоуглерода (Ø 2.5 мм, погружение 10 мм). Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала CO/CO₂ электрода.

На Рис. 1 приведены вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при температуре 750°C . Видно, что катодные токи электровыделения алюминия появляются при потенциалах $-1.6\dots-1.7$ В относительно потенциала CO/CO_2 электрода, а в области потенциалов $-1.8\dots-1.9$ В появляется диффузионный пик **Al**, связанный с разрядом ионов алюминия. Дальнейшее смещение потенциала в катодную область приводит к совместному выделению алюминия и калия (волна **K**). При развертке потенциала в анодную сторону виден четкий пик **Al'** растворения образовавшегося алюминия в области потенциалов $-1.4\dots-1.5$ В, а также пик растворения калия **K'** при высоких скоростях развертки потенциала. Представленные на Рис. 1 зависимости согласуются с ранее полученными результатами электрохимических измерений в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на стеклоуглероде. При введении ZrO_2 в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на катодной ветви вольтамперограмм появляются площадка **ZrI** и пик **ZrII** разряда ионов электроактивных ионов при потенциалах -1.4 и -1.6 В, соответственно. Наличие двух откликов может быть вызвано как электровыделением элементарного циркония в две электрохимические стадии, разрядом цирконий-содержащих ионов разного состава, а также совместным разрядом циркония с образованием элементарного циркония и разрядом алюминия с образованием интерметаллидного соединения Al_xZr

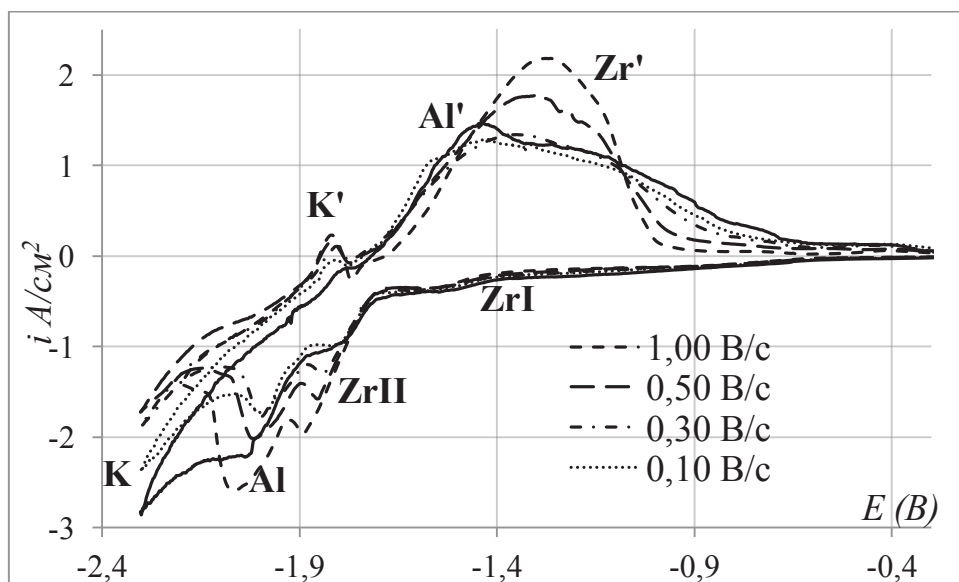


Рис 1. Вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-(0.5 мас. \%)\text{Al}_2\text{O}_3}$ с 1 мас. % ZrO_2 при скоростях развертки потенциала $0.05\text{-}1$ В/с и температуре 750°C .

Из них для более выраженного пика ZrII получены диагностические зависимости (Рис. 2 и 3) плотности тока пика (i_p) от квадратного корня развертки потенциала ($v^{1/2}$) и потенциала пика (E_p) от натурального логарифма скорости развертки потенциала ($\ln(v)$). Для всех концентраций ZrO₂ в исследуемом расплаве плотности токов пиков выделения циркония ZrII увеличиваются при увеличении скорости развертки потенциала, а потенциалы пиков тока смещаются в отрицательную область. Это указывает на то, что исследуемый процесс не является электрохимически обратимым, т.е. протекает не в условиях замедленной доставки электроактивных ионов к катоду.

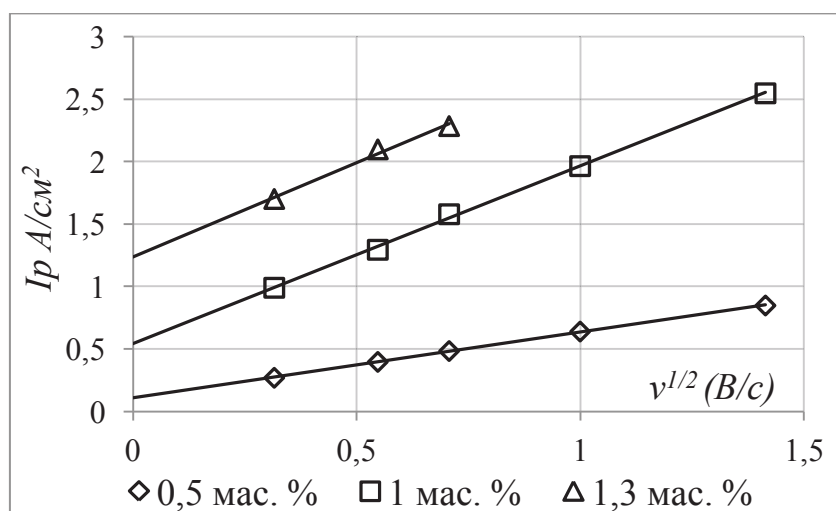


Рис 2. Зависимости плотностей токов пика от корня скорости развертки потенциала на стеклоуглероде в расплавах KF-AlF₃-(0,5 мас. %)Al₂O₃

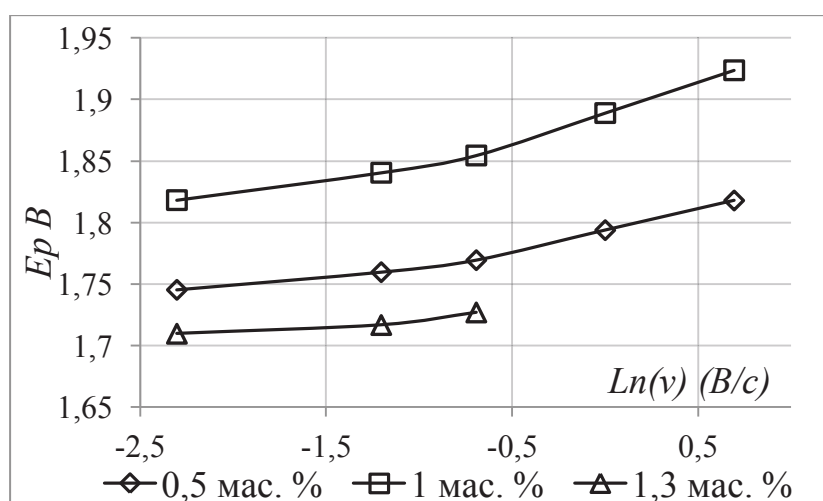


Рис 3. Зависимости потенциалов пика выделения циркония от логарифма скорости развертки на стеклоуглероде в расплавах KF-AlF₃-(0,5 мас. %)Al₂O₃

Добавление ZrO_2 в расплав приводит к усложнению механизма электро-выделения алюминия ввиду предшествующего процесса электровыделения циркония. В этом случае, алюминий может разряжаться параллельно на материале рабочего электрода, а также на предварительно выделившемся цирконии.

Близкая картина наблюдается на вольтамперограммах, характеризующих кинетику электровыделения алюминия и циркония из исследуемых расплавов на вольфраме Рис 4. Выделение алюминия наблюдается отрицательнее -1.5 В относительно потенциала CO/CO_2 электрода, а соответствующий диффузионный пик Al' формируется при $-1.8...-1.9$ В. электровыделение циркония и алюминия на вольфраме протекает при более положительных потенциалах, чем на стеклоуглероде. Это может объясняться деполяризацией по причине образования интерметаллидных соединений вольфрама как с цирконием, так и с алюминием.

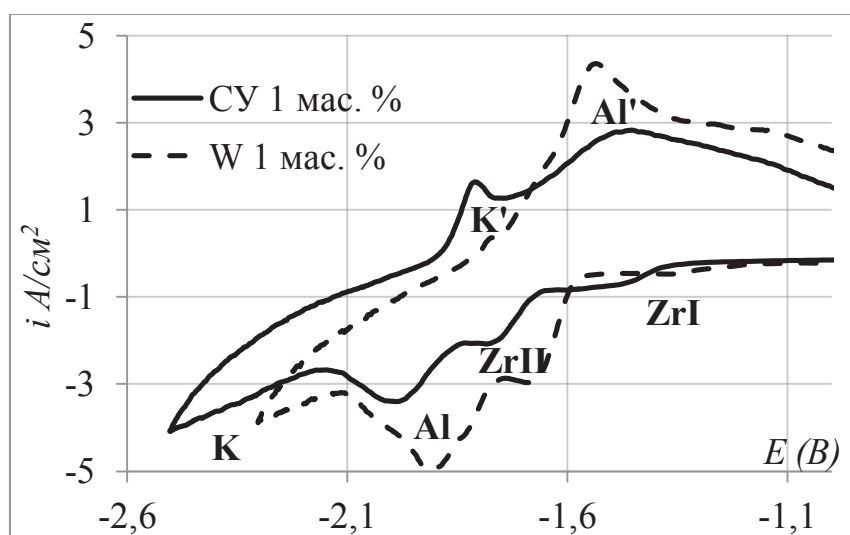


Рис 4 Вольтамперограммы полученные на стеклоуглероде и вольфраме в расплаве $KF-AlF_3-(0.5 \text{ мас. \%})Al_2O_3$ с 1 мас. % ZrO_2 при температуре 750 °С и скорости развертки потенциала 1 В/с.

ЛИТЕРАТУРА

1. Filatov A.A. Modifying Ability of an Al–Zr Master Alloy / A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev Yu. P. Zaikov // Russian Metallurgy (Metally). – 2021. – pages 1036–1039.
2. Filatov A.A. Production of Al-Zr Master Alloy by Electrolysis of the $KF-NaF-AlF_3-ZrO_2$ Melt: Modifying Ability of the Master Alloy / A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev Yu. P. Zaikov // METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B. – 2021.