

## ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГАТУР Al-Zr ИЗ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

А.А. Филатов<sup>1,2\*</sup>, Н.Г. Молчанова<sup>1</sup>, П.С. Першин<sup>1</sup>, А.Ю. Николаев<sup>1,2</sup>,  
А.В. Суздальцев<sup>1</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия,

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия,

\*e-mail: fill.romantic@yandex.ru

**Введение.** Лигатуры Al-Zr используются для получения алюминиевых сплавов и композиционных материалов, широко востребованных в аэрокосмическом комплексе, машиностроении, автомобилестроении, энергетике, оборонной промышленности и других областях [1, 2]. В настоящее время лигатуры Al-Zr получают механическим смешением циркония с жидким или порошкообразным алюминием, а также алюминотермическим восстановлением солей циркония [3, 4]. Оба способа осуществляют с использованием инертной атмосферы либо покровного солевого флюса. В результате способы обладают рядом недостатков, среди которых сложность управления процессом и составом получаемых продуктов, использование дорогих реагентов (чистые алюминий и цирконий, фторцирконаты) и необходимость регенерации или утилизации солевого флюса по причине накопления в нем оксидов.

Перспективным с технико-экономической точки зрения представляется получение лигатур Al-Zr с использованием в качестве источника циркония его оксида [3], который в больших количествах присутствует в природных ресурсах и техногенных отходах [5, 6]. Комплексная переработка такого сырья с получением лигатур Al-Zr возможна при электролизе оксидно-фторидных расплавов. К настоящему времени известны попытки опытно-промышленной реализации способа сплавов и лигатур Al-Zr при электролизе криолит-глиноземного расплава с добавками ZrO<sub>2</sub> [3], однако какого-либо развития они не нашли. В то же время, нами была показана возможность непрерывного получения лигатур Al-Sc в расплавах KF-NaF-AlF<sub>3</sub> с добавками Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7, 8]. В данной работе была исследована принципиальная возможность аналогичного получения лигатуры Al-Zr при электролизе расплавов KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

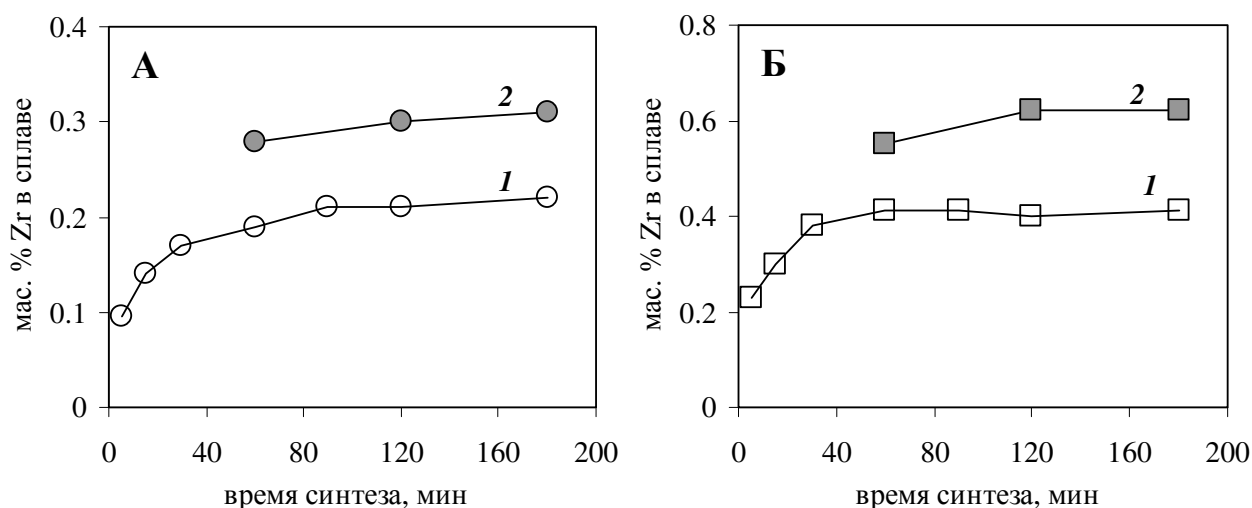
**Эксперимент.** Расплавы готовили путем плавления смеси индивидуальных солей и оксидов: KF (рекристаллизованный из KF×HF), NaF, AlF<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> (все марки ХЧ производства ОАО «Вектон») по ранее описанной методике [7]. Максимальное содержание добавки ZrO<sub>2</sub> в расплаве определяли на основании данных по его растворимости в исследуемых расплавах при 750-800 °С [9].

Электролитическое получение лигатур Al-Zr проводили в тиглях из корунда и графита на воздухе при 750-800 °С. При электролизе использовали графитовый анод и жидкометаллический алюминиевый катод, размещенный на дне тигля. Подвод тока к катоду осуществляли при помощи графитового

стержня, который одновременно применялся для перемешивания алюминия. Электролиз проводили в гальваностатических условиях, используя источник постоянного тока PSW7 30-72 (GW Instek, Taiwan). Катодную плотность тока при электролизе задавали равной 0.25-0.50 А/см<sup>2</sup> на основании ранее проведенных поляризационных измерений в исследуемых расплавах [10]. По окончании синтеза расплав сливали в графитовую изложницу, а лигатуру – в чугунную.

Элементный состав полученных лигатур определяли спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой и рентгенофазовым анализами с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo scientific, США) и дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония). Размеры интерметаллидных фаз исследовали при помощи оптического микроскопа (Altami, Россия). Для этого из отливок лигатур изготавливали шлифы при помощи режущего и шлифовального оборудования (Struers, Denmark).

**Результаты и обсуждение.** Перед электролизом расплавов KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> было оценено влияние ряда параметров алюминотермического синтеза на содержание циркония в лигатуре и его извлечение из оксида. Основные результаты приведены на рисунках 1 и 2. Из них следует, что восстановление циркония из его оксида протекает за 60-120 мин, при этом перемешивание алюминия ожидаемо способствует увеличению извлечения циркония. Так при перемешивании алюминия в расплавах KF-AlF<sub>3</sub> с добавками 0.5 и 1.0 мас. % ZrO<sub>2</sub> содержание циркония достигло 0.31 и 0.62 мас. %, что соответствует извлечению 82-84 %.

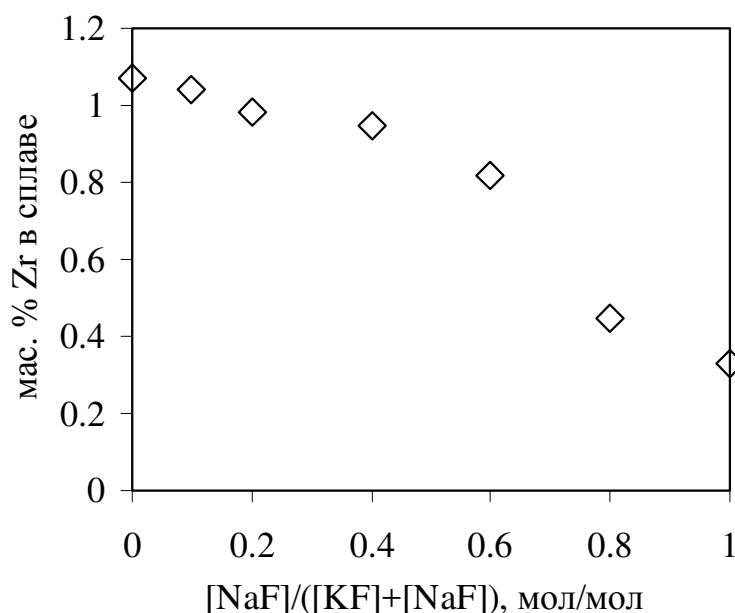


**Рисунок 1.** Влияние времени синтеза в расплаве KF-AlF<sub>3</sub> с добавкой 0.5 (А) и 1.0 (Б) мас. % ZrO<sub>2</sub> при 750 °С на содержание циркония в алюминии: 1 – без перемешивания алюминия, 2 – с перемешиванием алюминия.

Повышение температуры (рисунок 2) в расплаве без NaF приводит к увеличению извлечения циркония до 94-96 %. Это можно объяснить большей растворимостью и скоростью растворения как исходного ZrO<sub>2</sub>, так и продукта алюминотермической реакции (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в расплаве. Однако с технологической

точки зрения повышение температуры повысит скорость испарения расплава, поэтому состав расплава может быть скорректирован за счет изменения соотношения  $[KF]/[AlF_3]$  или за счет введения добавки NaF. В данной работе было оценено влияние доли NaF в расплаве KF-NaF- $AlF_3$  на содержание циркония в алюминии и его извлечение из оксида. Из рисунка 2 видно, что замена NaF приводит к снижению содержания циркония в алюминии с 1.07 до 0.33 мас. % при прочих равных условиях, а извлечения с 96 до 30 %.

На основании полученных результатов для электролитического получения лигатур Al-Zr при 800 °С был выбран расплав KF-NaF- $AlF_3$  с 10 мас. % NaF и начальной добавкой 1.5 мас. %  $ZrO_2$ . В ходе электролиза алюминий механически перемешивали, а в расплав периодически подгружали  $ZrO_2$  в соответствии с пропущенным количеством электричества. Всего в ходе электролиза в расплав было загружено 15 г.  $ZrO_2$  (на 100 г. алюминия), а содержание циркония в полученной лигатуре составило 10.5 мас. % по данным химического анализа. Это соответствует извлечению циркония равному 95 %.

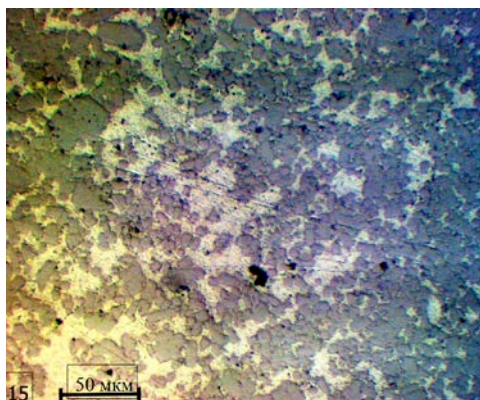


**Рисунок 2.** Влияние доли NaF в расплаве KF-NaF- $AlF_3$  с добавкой 1.5 мас. %  $ZrO_2$  при 800 °С на содержание циркония в алюминии (без перемешивания алюминия, время синтеза – 120 мин).

На рисунке 3 представлена оптическая микрофотография шлифа полученной лигатуры Al-Zr, из которой видно, что основная масса циркония в лигатуре представлена фазами интерметаллидного соединения размером от 5 до 50 мкм. Согласно результатам рентгено-фазового анализа, этим соединением является  $Al_3Zr$ . Аналогичные по структуре лигатуры Al-Zr с общим содержанием циркония до 15 мас. % были получены при варьировании условий электролиза и состава расплавов KF-NaF- $AlF_3$ .

**Выводы.** Исследовано влияние состава расплава KF-NaF-AlF<sub>3</sub>, содержания ZrO<sub>2</sub>, перемешивания алюминия, длительности алюминотермического синтеза и электролиза на содержание и извлечение циркония из его оксида в алюминий.

На основании полученных данных выбраны параметры электролиза расплава KF-NaF-AlF<sub>3</sub> с периодической загрузкой ZrO<sub>2</sub> и показана принципиальная возможность получения лигатур Al-Zr с содержанием циркония до 15 мас. %, при этом основная часть циркония в лигатуре представлена в виде фаз интерметаллидного соединения Al<sub>3</sub>Zr размерами от 5 до 50 мкм.



**Рисунок 3.** Микрофотография шлифа лигатуры Al-Zr с содержанием Zr – 10.5 мас.%, полученной при электролизе расплава KF-NaF-AlF<sub>3</sub> с периодической загрузкой ZrO<sub>2</sub> в условиях перемешивания алюминия при 800 °С.

### Список литературы

1. Каблов Е.Н. // Авиационные материалы и технологии. 2015. Т.34(1). С. 3.
2. Агафонов С.Н., Красиков С.А., Пономаренко А.А. // Неорг. мат. 2012. №8. С. 927.
3. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСиС, 2002.
4. Огородов Д.В., Попов Д.А., Трапезников А.В. // Тр. ВИАМ. 2015. №11. С. 2.
5. Kalashnikov A.O., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A. et al. // Ore Geology Reviews. 2016. V.72. P. 532.
6. Пасечник Л.А., Пягай И.Н., Скачков В.М., Яценко С.П. // Экология и промышленность России. 2013. №6. С. 36.
7. Zaikov Yu., Tkacheva O., Suzdaltsev A. et al. // Adv. Mat. Research. 2015. V. 1088. P. 213.
8. Зайков Ю.П., Суздальцев А.В., Николаев А.Ю. и др. // Патент RU2599312C1, приоритет 05.03.2015. Опубликовано: 10.10.2016, Бюл. №28.
9. Pershin P.S., Kataev A.A., Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. // Met. & Mat. Trans. B. 2017, V.48, doi: 10.1007/s11663-017-0976-y.
10. Першин П.С., Филатов А.А., Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Бутлеровские сообщения. 2017. Т.49. №2. С. 110.