Строение, физико-химические свойства, термодинамика и моделирование расплавленных и твердых электролитов



УДК 546.64

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ Y₂O₃ С РАСПЛАВОМ KF-NaF-AlF₃, ПЕРСПЕКТИВНЫМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ Al-Y

А.В. Руденко*, А.А. Катаев, О.Ю. Ткачева

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: lrizonl@gmail.com

Расплавленные смеси фторидов щелочных металлов и алюминия (MF-AlF₃, M=Na, K, Li) используются для получения металлического алюминия и его сплавов как традиционным методом Эру-Холла (при температурах 940–980 °C), так и низкотемпературным электролизом (при температурах 700–850 °C). За последние годы в ИВТЭ УрО РАН были разработаны научные основы процессов получения сплавов Al–Sc, Al–B, Al-Zr электролизом криолитовых расплавов KF–NaF–AlF₃, содержащих оксиды этих компонентов [1].

Сплавы Al с P3M используются в качестве лигатур при получении марочных сплавов. Легирование скандием повышает термическую стабильность сплавов, износостойкость, прочность, увеличивает электропроводность и срок службы изделий. Влияние иттрия, более распространенного и, сравнительно, более дешевого металла, на структуру алюминиевых сплавов аналогично влиянию скандия.

В настоящей работе представлены результаты исследования взаимодействия Y₂O₃ с расплавами на основе калиевого криолита KF– (10 мас.%)NaF–AlF₃ (KO=1,5) и получения сплавов Al–Y в электрохимических ячейках с вертикально расположенными инертным анодом и смачиваемым катодом.

*Растворимость Y*₂*O*₃ в расплаве KF–NaF(10 мас.%) –AlF₃ определяли методом термического анализа по кривым охлаждения. Фрагмент квазибинарной фазовой диаграммы приведен на рисунке 1.



Рисунок 1. Влияние Y2O3 на температуру ликвидуса системы KF-NaF (10 мас.%)-AlF3.



 $P\Phi A$ образцов закаленного расплава с разным содержанием Y_2O_3 от 0 до 2 мол.% представлен на рисунке 2. С увеличением содержания Y_2O_3 на рентгенограммах появляются рефлексы, соответствующие новым соединениям $KF \cdot YF_3$ и $KF \cdot 3YF_3$. При этом, в отличие от расплавов с добавками Sc_2O_3 или Al_2O_3 , присутствие оксифторидных комплексов иттрия не обнаружено,



Рисунок 2. Рентгенограммы образцов КF-NaF (10 мас.%)-AlF₃-Y₂O₃.

Однако, на основании данных Раман-спектроскопии можно заключить, что комплексы Y–O–F образуются. На спектрах, представленных на рисунке 3, колебательную полосу в области 410 см⁻¹, смещенную в область низких частот относительно пика YF₄⁻ (425 см⁻¹), можно отнести к комплексу Y₂OF₆²⁻.



Рисунок 3. Раман спектры образцов KF-NaF-AlF₃ (KO =1,5) и KF-NaF-AlF₃-Y₂O₃.



По аналогии с механизмом растворения Sc_2O_3 [2], взаимодействие Y_2O_3 с расплавом KF-NaF-AlF₃ (KO =1,5) проходит по двум стадиям. На первой стадии образуются фториттраты калия и оксифторалюминаты:

$$6KAlF_4 + 2KF + Y_2O_3 = 2KYF_4 + 3K_2Al_2OF_6.$$
 (1)

На второй стадии образующийся по реакции (1) КҮF₄ взаимодействует с оксидом иттрия по реакции:

$$4KYF_4 + 2KF + Y_2O_3 = 3K_2Y_2OF_6.$$
 (2)

Получение сплавов Al-Y электролизом расплава KF–NaF(10 мас.%) –AlF₃ с добавками Al₂O₃ и Y₂O₃ проводили в ячейке с вертикальными электродами при 830 °C. Материал инертного анода – сплав Fe–Ni–Cu, смачиваемый катод – графитовая пластинка, покрытая диборидом алюминия [3]. Оксид Y₂O₃ добавляли в электролит в количестве 0,5 мас.%, поскольку его растворимость при температуре электролиза составляет 0,6 мас.%. В течение электролиза отбирали пробы алюминия со дна ячейки для определения количества Y. Изменение напряжения в течение электролиза и содержание Y в Al показано на рисунке 4.



Рисунок 4. Напряжение и содержание Y в Al в течение электролиза.

Электролиз протекал стабильно, о чем свидетельствовало постоянное напряжение на ячейке. Сплав Al–Y с постоянной концентрацией Y 0,6 мас.%



формируется в течение 6 часов. На микрофотографии сплава Al–Y (рисунок 5) присутствуют фазы Al и интерметаллида Al₂Y.



Рисунок 5. Микрофотографии сплава Al-Y.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения сплавов Al-Y электролизом расплавов KF–(10 мас.%)NaF–AlF₃ с добавками Y₂O₃.

Список литературы

1. Suzdaltsev A.V., Pershin P.S., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167(10). P. 102503.

2. Rudenko A.V., Kataev A.A., Neupokoeva M.M., Tkacheva O.Y. // Chimica Techno Acta. 2022. V. 9. N. 2. P. 20229208.

3. Руденко А.В., Катаев А.А., Закирьянова И.Д., Ткачева О.Ю. // Цветные металлы. 2017. №.11. С. 22–26.