

УДК 546.62:669.713.72:691.771

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СПОСОБ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ Al–РЗМ В КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВАХ

© 2023 г. А. В. Руденко^{а, *}, О. Ю. Ткачева^а, А. А. Катаев^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: a.rudenko@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 18.03.2023 г.

После доработки 03.04.2023 г.

Принята к публикации 08.04.2023 г.

Исследован процесс электролитического получения сплавов Al–Y и Al–Sc в электролите на основе калиевого криолита KF–NaF (10 мас. %)– AlF_3 с криолитовым отношением (КО) 1.5, содержащем оксиды Al_2O_3 , Sc_2O_3 или Y_2O_3 , в ячейке с вертикальными электродами. Инертным анодом служил сплав Fe–Ni–Cu. Смачиваемый катод представлял из себя графитовую пластинку, покрытую диборидом алюминия. Электролиз проводили при катодной плотности тока 0.2 A/cm^2 и температуре 830°C . Массу добавки Al_2O_3 рассчитывали, исходя из величины выхода по току 60%. Добавку Sc_2O_3 вводили в расплав в количестве 1 мас. %. Массу добавки Y_2O_3 выбирали на основании величины его растворимости в исследуемом расплаве. Для этого было изучено влияние добавок Y_2O_3 на температуру ликвидуса квази-бинарной смеси $[\text{KF–NaF} (10 \text{ мас. \%})\text{–AlF}_3 (\text{КО} = 1.5)]\text{–Y}_2\text{O}_3$ и обнаружено, что в отличие от добавок Sc_2O_3 , которые понижают температуру ликвидуса криолитового расплава, небольшие добавки Y_2O_3 приводят к ее резкому увеличению. Найдено, что эффективность электролитического восстановления Y_2O_3 , по сравнению с алюминотермическим восстановлением, повышается в 10 раз. При прочих равных условиях эффективность электролитического восстановления Y_2O_3 выше, чем Sc_2O_3 . Получены сплавы Al–Y и Al–Sc с содержанием РЗМ 0.6 мас. %. Однако, время достижения максимального извлечения иттрия значительно превышает время извлечения скандия. Металлографические исследования полученных сплавов показали наличие интерметаллидов Al_3Sc и Al_2Y . Сделан вывод о принципиальной возможности низкотемпературного электролитического получения сплавов Al–РЗМ в криолитовых расплавах на основе калиевого криолита в вертикальных ячейках с инертным металлическим анодом и смачиваемым катодом.

Ключевые слова: криолит, расплавы, криолитовое соотношение, оксид иттрия, оксид скандия

DOI: 10.31857/S0235010623040060, **EDN:** XFTAJK

ВВЕДЕНИЕ

Использование лигатуры на основе алюминия с добавками редкоземельных металлов (РЗМ) является одним из перспективных способов получения сплавов с улучшенными свойствами [1]. Легкие конструкционные материалы имеют низкую плотность, высокую прочность, хорошую коррозионную стойкость и находят свое применение в аэрокосмической отрасли, автомобилестроении, в бытовой технике и др. [2, 3].

Известно, что наиболее эффективной упрочняющей добавкой в алюминиевом сплаве является скандий [3, 4]. Прочность сплавов и коррозионная устойчивость достигаются за счет мелкокристаллической структуры, образующейся в результате модифицирующего действия небольших добавок скандия. Его влияние на микрострук-

туру и улучшение механических свойств алюминиевых сплавов было доказано многими исследователями [5, 6].

Влияние циркония и иттрия на структуру алюминиевых сплавов аналогично влиянию скандия: они организуют металлографическую структуру [2, 7]. Легирование сплавов цирконием и иттрием повышает термическую стабильность сплавов, износостойкость, прочность, увеличивает электропроводность и срок службы изделия [3–6].

Сплавы алюминия с РЗМ получают методом прямого сплавлением металлов или алюминотермическим восстановлением фторидов РЗМ в результате высокотемпературных обменных процессов в среде расплавов солей [8]. Известны методы получения жаро-, коррозионно-, эрозионно-, износостойких сплавов на основе алюминия, легированных иттрием, методом вакуумно-индукционной плавки [9, 10]. Тем не менее, электролитическое получение сплавов алюминия в среде расплавленных солей имеет очевидные преимущества: относительная простота в эксплуатации, небольшое время процесса, непрерывное производство, хорошее качество получаемого сплава и т.д. Кроме того, при электролизе возможно получать сразу многокомпонентные сплавы за счет со-осаждения легирующих компонентов, варьируя параметры процесса и состав электролита.

Наиболее распространенный метод получения алюминиево-скандиевых сплавов – алюминотермическое восстановление ионов ScF_6^{3-} в хлоридно-фторидных расплавах [11]. Сплавы $\text{Al}-\text{Y}$ можно получать электролизом хлоридных расплавов $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{Al}-\text{Cl}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ (2 мас. %) при 500°C , $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{YCl}_3$ (1.5 мол. %) при 700°C [12, 13]. При этом к недостаткам этого способа можно отнести образование газообразного хлора на аноде, гигроскопичность компонентов электролита (AlCl_3), что приводит к существенному зашламлению электролизной ванны и нарушению технологического процесса.

Фторидные расплавленные смеси, отличающиеся меньшей летучестью и гигроскопичностью, также могут служить средой электролитического процесса. Авторы [14] синтезировали сплав $\text{Al}-\text{Y}$ в расплаве $\text{YF}_3-\text{LiF}-\text{AlF}_3$ с добавками оксидов $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$. Электролиз проводили в ячейке с вертикальным молибденовым катодом при плотности тока 8 А/см^2 и температуре 1050°C . Сообщается, что на катоде образовывалось большое количество капель, состоящих из Y и интерметаллида Y_2Al , что указывает на плохую смачиваемость поверхности катода металлами.

В последнее время активно разрабатываются более энергоэффективные и экономичные способы получения сплавов алюминия со скандием, цирконием и др. электролизом низкотемпературных расплавов на основе калиевого криолита, содержащих растворенные оксиды легирующих металлов [15–19].

Процесс, как правило, проводят при 800°C в ячейках с жидким алюминиевым катодом и вертикальным графитовым анодом в расплаве $\text{KF}-\text{NaF}$ (10 мас. %)– AlF_3 с добавками оксидов. Авторами [20] показано, что $\text{Al}-\text{Sc}$ сплав можно получать алюминотермическим способом с содержанием Sc до 0.94 мас. %, используя в качестве солевого флюса этот же электролит. Однако электролиз криолитового расплава с добавками 4–6 мас. % Sc_2O_3 позволяет получать сплавы с концентрацией Sc до 2.5 мас. %. Эти же авторы [18] получали электролизом расплава $\text{KF}-\text{NaF}$ (10 мас. %)– $\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$ твердые осадки $\text{Al}-\text{Sc}$ на вертикальном алитированном вольфрамовом катоде. Сообщается, что на катоде образовывались твердые рыхлые осадки с большим количеством металлических вкраплений. По данным РФА осадки содержали интерметаллид Al_3Sc , а также солевые фазы KAlF_4 , K_3AlF_6 , K_2AlF_5 и $\text{KAl}_4\text{F}_{13}$, что свидетельствует о солевой пассивации катода.

Следует отметить, что основными преимуществами низкотемпературного электролиза алюминия и его сплавов является возможность использования инертных или ма-

лорасходуемых анодов и смачиваемых катодов, что предполагает новую организацию электролитического процесса и дизайн электролизера, а именно, электролизную ванну с вертикально расположенными электродами. Такая конструкция по предварительным расчетам позволит снизить энергопотребление на 25%, повысить выход по току при сохранении высокой плотности тока, уменьшить размеры ячейки [21].

Целью настоящей работы является исследование процесса получения сплавов алюминия с иттрием и скандием электролизом расплавов $\text{KF-NaF(10 мас. \%)-AlF}_3$, содержащих оксиды Al_2O_3 , Sc_2O_3 и Y_2O_3 , в электрохимических ячейках с вертикальными электродами: инертным анодом и смачиваемым катодом.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление электролита

Электролит $\text{KF-NaF(10 мас. \%)-AlF}_3$ ($\text{KO} = 1.5$) готовили сплавлением двух криолитов KF-AlF_3 и NaF-AlF_3 с таким же KO . Натриевый криолит NaF-AlF_3 получали из индивидуальных солей NaF (о. с. ч., “Вектон”) и AlF_3 (х. ч., “Вектон”). Для приготовления калиевого криолита KF-AlF_3 вместо KF использовали кислую соль $\text{KF}\cdot\text{HF}$ (ч., “Вектон”), которая разлагается при нагревании на KF и HF . Выделение газообразного HF способствует дополнительной очистке расплава. Подробно методика приготовления описана в работе [22].

Оксиды Sc_2O_3 и Y_2O_3 (о. с. ч., “Вектон”) предварительно сушили при 400°C в течение 4 ч.

Методика проведения электролиза

Электролиз расплава $\text{KF-NaF(10 мас. \%)-AlF}_3$ с добавками Al_2O_3 , Sc_2O_3 или Y_2O_3 проводили в ячейке с вертикальным расположением электродов.

Материал анода — сплав Fe-Ni-Cu , который считается одним из самых перспективных для использования в качестве инертного (мало-расходуемого) кислород-выделяющего анода при электролизе низкотемпературных криолитовых расплавов [23]. Подготовленный для электролиза металлический анод (сплав Fe-Ni-Cu) показан на рис. 1а. К нему на резьбе прикрепляли токоподвод из нержавеющей стали, который защищали от взаимодействия с воздухом и расплавом алуновым чехлом, а место крепления изолировали пастой на основе Al_2O_3 . Пространство между токоподводом и чехлом заполняли порошком Al_2O_3 .

В качестве смачиваемого катода использовали графитовую пластинку, покрытую диборидом алюминия. Наши предыдущие исследования [24] показали, что поверхность борированного графита хорошо смачивается жидким алюминием. Электролитическое борирование поверхности графитового катода проводили в две стадии. На первой стадии электролиз вели в расплаве KF-AlF_3 ($\text{KO} = 1.3$) с добавками KBF_4 (0.5 мас. %) при плотности тока 0.02 А/см^2 и 700°C . На второй стадии электролиз вели в электролите KF-AlF_3 ($\text{KO} = 1.3$) с добавками Al_2O_3 при плотности тока 0.2 А/см^2 . Внешний вид катода до и после борирования показан на рис. 1б и 1в.

Для получения алюминиевых сплавов в алуновом тигле объемом 500 мл загружали подготовленный электролит $\text{KF-NaF(10 мас. \%)-AlF}_3$ ($\text{KO} = 1.5$) и нагревали до 830°C (температура ликвидуса этой системы составляет 793°C [22]). После полного расплавления электролита в ячейку добавляли металлический алюминий в количестве 20% от массы расплава, что позволяло отбирать пробы алюминия в течение всего эксперимента.



Рис. 1. Внешний вид анода и катода до электролиза: *а* – металлический анод, *б* – графитовый катод до борирования, *в* – графитовый катод после борирования.

Электролиз вели при катодной плотности тока 0.2 А/см^2 . Достаточно низкое значение плотности тока было выбрано для того, чтобы избежать выделения щелочного металла и, как следствие, разрушения катода. Экспериментально было выявлено, что при плотности тока 0.2 А/см^2 катод работает стабильно, и его поверхность не подвергается заметным изменениям на протяжении более 100 ч электролиза. Кроме того, авторы [18] показали, что при плотности тока выше 0.3 А/см^2 катод может покрываться нерастворимыми осадками электролита и пассивироваться.

По данным [18] при электролизе алюминия в криолитовом расплаве на основе калиевого криолита выход по току (ВТ) при плотности тока 0.2 А/см^2 составляет 67%. Поэтому оксид алюминия в электролит добавляли из расчета 60% ВТ. Добавку Sc_2O_3 вводили в расплав в количестве 1 мас. %. Для выбора массы добавки Y_2O_3 были проведены исследования растворимости оксида в расплаве $\text{KF}–\text{NaF}$ (10 мас. %)– AlF_3 .

В течение электролиза с помощью танталового черпачка отбирали пробы электролита и алюминия, которые анализировали на содержание Sc и Y. Анализ проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, США). Микрофотографии сплава Al–Sc получали на сканирующем электронном микроскопе JMS-5900LV с микроанализатором INCA Energy 200 и энергодисперсионным микроанализатором INCA Wave 250 (JEOL, UK). Структуру сплава Al–Y изучали на микроскопе Phenom ProX (Phenom-World, Голландия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Растворимость Y_2O_3 в расплаве $\text{KF}–\text{NaF}$ (10 мас. %)– AlF_3

Перед проведением электролиза для выбора массы вводимой в электролит добавки Y_2O_3 было определено влияние Y_2O_3 на температуру ликвидуса квази-бинарной систе-

Таблица 1. Влияние Y_2O_3 на температуру ликвидуса квази-бинарной системы $[KF-NaF(10 \text{ мас. \%})-AlF_3 (KO = 1.5)]-Y_2O_3$

Концентрация Y_2O_3 , мас. %	0	0.6	1.69	2.52	3.34	4.95
Температура ликвидуса, °C	793	830	872	870	825	875
Концентрация Sc_2O_3 , мас. %	0	2.07	4.09	6.08	8.02	9.92
Температура ликвидуса, °C	793	787	777	771	791	830

мы $[KF-NaF(10 \text{ мас. \%})-AlF_3 (KO = 1.5)]-Y_2O_3$ методом термического анализа. Результаты представлены в табл. 1. Там же приведены температуры ликвидуса системы $[KF-NaF(10 \text{ мас. \%})-AlF_3 (KO = 1.5)]-Sc_2O_3$ в интервале концентраций Sc_2O_3 от 0 до 5 мас. % [25].

В отличие от добавок Sc_2O_3 , которые понижают температуру ликвидуса криолитового расплава, небольшие добавки Y_2O_3 приводят к резкому ее увеличению. Поэтому при получении сплавов $Al-Y$ во время электролиза оксид Y_2O_3 добавляли в электролит в количестве 0.5 мас. %. Согласно данным табл. 1 растворимость Y_2O_3 при температуре 830°C составляет 0.6 мас. %.

Алюминотермическое восстановление Y_2O_3

При электролизе криолитовых расплавов с добавкой Sc_2O_3 в присутствии жидкометаллического алюминиевого катода параллельно электрохимическим процессам имеет место алюминотермическое восстановление оксида скандия. Авторы [26] показали, что при начальном содержании Sc_2O_3 1 мас. % в расплаве $KF-NaF(10 \text{ мас. \%})-AlF_3-Sc_2O_3$ алюминотермическое восстановление Sc_2O_3 протекает полностью за 90 мин при 800°C, при этом содержание Sc в Al составляет 0.3 мас. %, и извлечение Sc из оксида достигает 60%.

Исследование процесса алюминотермического восстановления Y_2O_3 проводили в присутствии расплавленного алюминия при 830°C в расплаве $KF-NaF(10 \text{ мас. \%})-AlF_3$. Содержание иттрия в пробах алюминия и расплава, отобранных в течение эксперимента, представлено на рис. 2.

Максимальная концентрация иттрия в алюминии, равная 0.06 мас. %, была достигнута уже после 10 мин выдержки, и в течение 6 ч концентрация иттрия как в электролите, так и в алюминии практически не менялась. Суммарное количество иттрия в электролите и в алюминии соответствует количеству иттрия, внесенного в расплав вместе с Y_2O_3 . Таким образом, за счет алюминотермического восстановления при 830°C в жидкий алюминий перешло 5.5% добавленного иттрия.

Электролитическое получение сплавов $Al-Sc$ и $Al-Y$

Изменение напряжения на ячейке в процессе электролиза расплава $KF-NaF(10 \text{ мас. \%})-AlF_3$, содержащего Al_2O_3 , Y_2O_3 или Sc_2O_3 , показано на рис. 3. В течение первого часа электролиза в криолитовый расплав добавляли Al_2O_3 , для того чтобы достичь устойчивого прохождения процесса. Затем вводили добавки Y_2O_3 или Sc_2O_3 , при этом питание ванны оксидом алюминия прекращали. Электролиз протекал стабильно во всех экспериментах, о чем свидетельствовало постоянное напряжение на ячейке.

Как следует из рис. 3, при выбранных условиях проведения процесса $Al-Sc$ сплав, содержащий 0.6 мас. % Sc , образуется в течение 30 мин. В отличие от сплава $Al-Sc$ сплав $Al-Y$ с постоянной концентрацией Y 0.6 мас. % формируется в течение 6 ч.

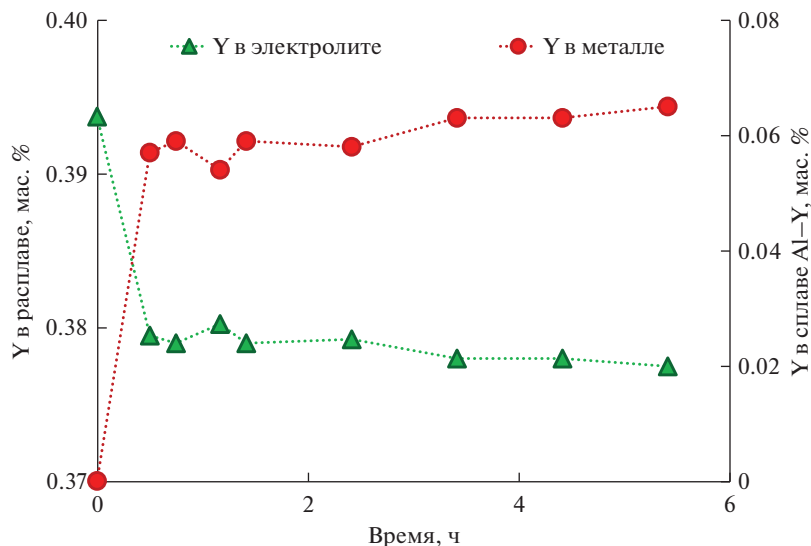


Рис. 2. Содержание иттрия в алюминии и расплаве $\text{KF}-(10 \text{ мас. \% NaF})-\text{AlF}_3$ в процессе алюминотермического восстановления Y_2O_3 .

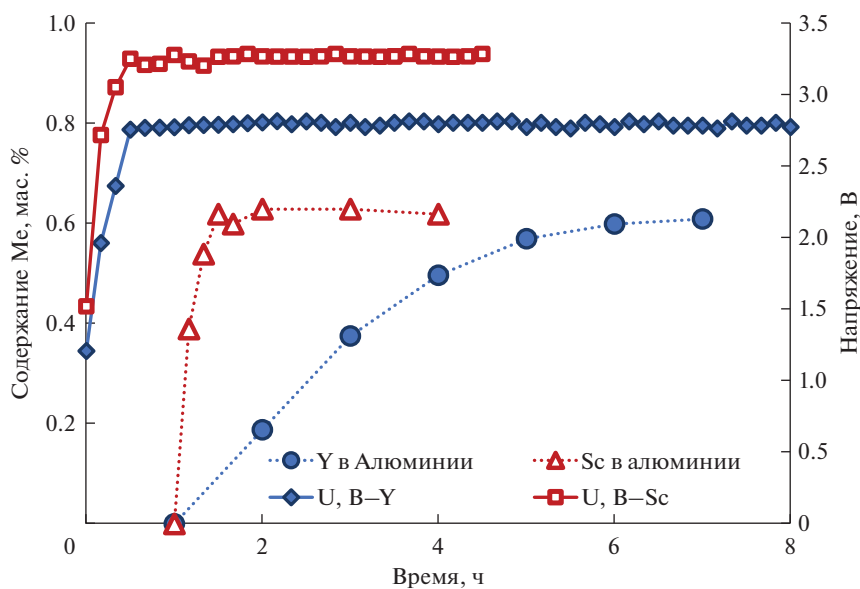


Рис. 3. Изменение напряжения и содержание РЗМ в электролите и алюминии в течение электролиза.

Результаты химического анализа на содержание Y и Sc в электролите и алюминии представлены в табл. 2. Баланс по массе для Y и Sc, находящихся в электролите и в алюминии, соблюдается. При этом, в алюминиевом сплаве обнаружено 25% от добавленного количества Sc и 40% от добавленного количества Y. Можно отметить, что эф-

Таблица 2. Масса Y и Sc в пробах электролита и алюминия

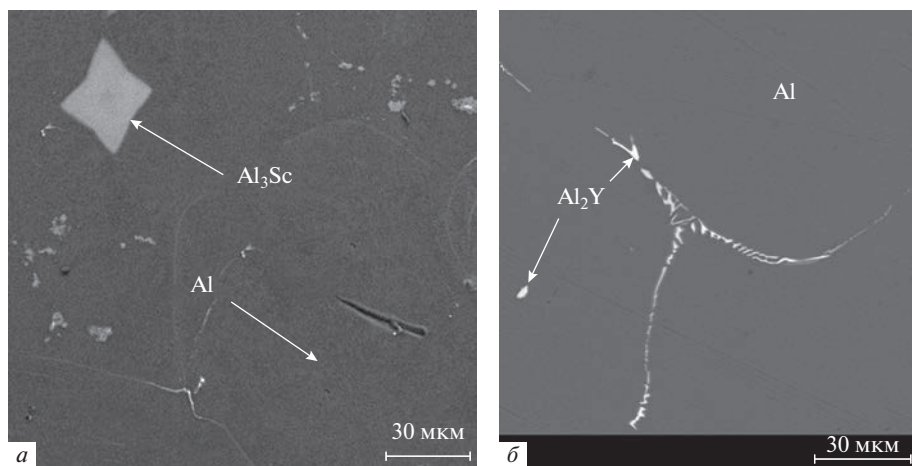
Y, г. в эл-те	Y, г в алюм.	Σ Y, г.	Sc, г. в эл-те	Sc, г. в алюм.	Σ Sc, г.
0.7834	0.0001	0.7854	0.9751	0.0000	0.9751
0.6961	0.0903	0.7864	0.8317	0.1443	0.9760
0.6019	0.1805	0.7824	0.7752	0.1998	0.9750
0.5447	0.2387	0.7834	0.7447	0.2294	0.9741
0.5126	0.2738	0.7864	0.7520	0.2220	0.9740
0.4984	0.2880	0.7864	0.7399	0.2331	0.9730
0.4916	0.2928	0.7844	0.7419	0.2331	0.9750

фективность электролитического восстановления Y_2O_3 по сравнению с алуминотермией увеличилась в 10 раз. Таким образом, несмотря на кинетические затруднения электролитического восстановления Y_2O_3 , связанные, возможно, с низкой величиной его растворимости, извлечение Y более существенно по сравнению с извлечением Sc из их оксидов.

Подобное явление наблюдали авторы [26], сравнивая электролиз оксидно-фторидных расплавов, содержащих оксиды скандия и циркония. Большее извлечение Zr в процессе электровосстановления объясняется как большей термодинамической вероятностью, так и более положительной величиной потенциала восстановления.

Результаты металлографического исследования полученных сплавов Al–Sc и Al–Y приведены на рис. 4а и 4б. На микрофотографии сплава Al–Sc (рис. 4а) отмечены участки, соответствующие фазам алюминия и интерметаллида Al_3Sc . На микрофотографии сплава Al–Y (рис. 4б) присутствуют фазы Al и интерметаллида Al_2Y . Такой же состав интерметаллида был получен электролизом расплава $LiF-YF_3-AlF_3-Y_2O_3-Al_2O_3$ при $1050^\circ C$ [14].

Таким образом, в результате электролиза расплава $KF-NaF(10 \text{ мас. } \%) - AlF_3$, содержащего оксиды алюминия и РЗМ, были получены сплавы Al–Sc и Al–Zr, содержащие интерметаллиды скандия и иттрия.

**Рис. 4.** Микрофотографии сплавов Al–Sc и Al–Y.

ВЫВОДЫ

Получены сплавы Al–Y и Al–Sc электролизом расплава $\text{KF-NaF}(10 \text{ мас. } \%)\text{-AlF}_3$ с $\text{KO} = 1.5$, содержащем оксиды Al_2O_3 , Sc_2O_3 или Y_2O_3 , при 830°C в ячейке с вертикальными электродами. Найдено, что при прочих равных условиях эффективность электролитического восстановления Y_2O_3 выше, чем Sc_2O_3 . Однако, время достижения максимального извлечения Y значительно превышает время извлечения Sc.

Показана принципиальная возможность низкотемпературного электролитического получения сплавов Al–РЗМ в криолитовых расплавах на основе калиевого криолита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ri E.Kh., Ri Kh., Goncharov A.V. Effect of Al–Y–Ce–La master alloy on structure formation, liquation processes and properties of AK7ch silumine (Al9) // MATEC Web of Conferences. 2019. **298**.
2. Zou H., Zeng X., Zhai C., Ding W. The effects of yttrium element on microstructure and mechanical properties of Mg–5 wt % Zn–2 wt % Al alloy // Materials Science and Engineering A. 2005. **402**. P. 142–148.
3. Huang K., Feng Q., Zhou W., Ren Y., Huang L., Xiang J., Tang H., Zhu Y., Wei Y. Enhancement of strength mechanical and corrosion resistance of 7055 alloy with minor Sc and Y addition // Mater. Res. Express 8. 2021. № 016524.
4. Никитин В.И., Кривопалов Д.С., Никитин К.В., Напалков В.И., Махов С.В. Влияние условий кристаллизации на структуру модифицирующей лигатуры Al–Sc // Литейное производство. 2014. № 11. С. 5–8.
5. Chen Y., Liu C.Y., Ma Z.Y., Huang H.F., Peng Y.H., Hou Y.F. Effect of Sc addition on the microstructure, mechanical properties, and damping capacity of Al–20Zn alloy // Materials characterization. 2019. **159**. P. 109892.
6. Prach O., Trudonoshyn O., Randelzhofer P., Körner C., Durst K. Effect of Zr, Cr and Sc on the Al–Mg–Si–Mn high-pressure die casting alloys // Materials Science & Engineering A. 2019. **459**. P. 603–612.
7. Liao W., Jiang W., Yang X.-Sh., Wang H., Ouyang L., Zhu M. Enhancing (de) hydrogenation kinetics properties of the Mg/MgH₂ system by adding ANi₅ (A 1/4 Ce, Nd, Pr, Sm, and Y) alloys via ball milling // Journal of Rare Earths. 2021. **39**. P. 1010–1016.
8. Скачков В.М., Яценко С.П. Получение Sc, Zr, Hf, Y лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей // Цветные металлы. 2014. № 3. С. 22–26.
9. Конокотин С.П., Яцюк И.В., Добрынин Д.А., Азаровский Е.Н. Влияние иттрия на качество литых заготовок из сплавов на основе алюминия // Научно-технический журн. “Труды ВАМИ”. 2020. № 3.
10. Снитовский Ю.П. Фазовый состав и концентрации иттрия в пленках при осаждении алюминия и алюминиевых сплавов из газовой фазы // Вестник Югорского государственного университета. 2021. **4**. № 63. С. 16–31.
11. Махов С.В., Москвитин В.И. Современная технология получения алюминиево-скандиевой лигатуры // Цветные металлы. 2010. № 5. С. 95–96.
12. He J., Hua Zh., Liu H., Xu L., He Sh., Yang Y., Zhao Zh. Redox behavior of yttrium and electrochemical formation of Y–Al alloys in molten chlorides // J. Electrochem. Soc. 2018. **165**. № 11. P. 598–603.
13. Yan Y.D., Yang X.N., Huang Y., Xue Y., Zhang M.L., Han W., Zhang Zh. Direct electrochemical formation of different phases Al–Y alloys by co-deposition in LiCl–KCl melts // Rare Met Mater Eng. 2016. **45**. № 2. P. 272.
14. Yu G., Zhou L., Liu F., Pang S., Chen D., Zhao H., Zuo Zh. Electrochemical co-reduction of Y(III) and Al(III) in a fluoride molten salt system and electrolytic preparation of Y–Al intermediate alloys // J. Rare Earths. 2022. **40**. № 8. P. 1945–1952.
15. Filatov A.A., Nikolaev A.Y., Suzdaltsev A.V., Zaikov Y.P. Extraction of zirconium from its oxide during electrolysis of the $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ melts // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2022. **63**. № 4. P. 379–384.
16. Filatov A., Suzdaltsev A., Zaikov Y. Production of Al–Zr master alloy by electrolysis of the $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ melt: modifying ability of the master alloy // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science. 2021. **52**. № 6. P. 4206–4214.
17. Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электровыделение алюминия и скандия из фторидных и оксидно-фторидных расплавов // Бутлеровские сообщения. 2018. **56**. № 10. С. 75–83.

18. Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. 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 // J. Electrochemical Society. 2019. **166**. № 8. P. D252–D257.
19. Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Новый способ синтеза лигатур Al–Sc в оксидно-фторидных и фторидных расплавах // Расплавы. 2020. № 2. С. 155–165.
20. Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide–fluoride melts // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 133–138.
21. Report of the American Society of Mechanical Engineers. Technical Working Group on Inert Anode Technologies. The U.S. Department of Energy Office of Industrial Technologies. CRTD – V. 53. 1999.
22. Дедюхин А.Е., Аписаров А.П., Ткачева О.Ю., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Фролов А.В., Гусев А.О. Влияние NaF на электропроводность и температуру ликвидуса расплавленной системы KF-AlF_3 // Расплавы. 2008. № 4. С. 44–50.
23. Yasinskiy A.S., Padamata S.K., Polyakov P.V., Shabanov A.V. An update on inert anodes for aluminium electrolysis // Non-ferrous Metals. 2020. № 1. P. 15–23.
24. Rudenko A.V., Kataev A.A., Neupokoeva M.M., Tkacheva O.Y. Borated graphite cathodes for low-temperature aluminum electrolysis // Chimica Techno Acta. 2022. **9**. № 2. P. 20229208.
25. Руденко А.В., Катаев А.А., Закирьянова И.Д., Ткачева О.Ю. Влияние Sc_2O_3 на физико-химические свойства легкоплавких криолитовых расплавов KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 // Цветные металлы. 2017. № 11. С. 22–26.
26. Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide–fluoride melts // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 133–138.

LOW-TEMPERATURE ELECTROLYTIC PRODUCTION OF Al-REM ALLOYS IN CRYOLITE MELTS

A. V. Rudenko¹, O. Yu. Tkacheva¹, A. A. Kataev¹

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

The process of electrolytic production of Al–Y and Al–Sc alloys in an electrolyte based on potassium cryolite $\text{KF-NaF}(10 \text{ wt } \%)\text{-AlF}_3$ with a cryolite ratio (CR) of 1.5, containing Al_2O_3 , Sc_2O_3 , or Y_2O_3 oxides, in a cell with vertical electrodes has been studied. The Fe–Ni–Cu alloy served as an inert anode. The wetted cathode was a graphite plate coated with the aluminum diboride. The electrolysis was carried out at a cathode current density of 0.2 A/cm^2 and a temperature of 830°C . The Al_2O_3 mass was calculated based on the value of the current efficiency of 60%. The Sc_2O_3 additive was introduced into the melt in an amount of 1 wt %. The mass of the Y_2O_3 additive was chosen based on its solubility in the melt under study. For this, the influence of Y_2O_3 additives on the liquidus temperature of the quasi-binary mixture $[\text{KF-NaF}(10 \text{ wt } \%)\text{-AlF}_3 (\text{KO} = 1.5)]\text{-Y}_2\text{O}_3$ was determined and it was found that, in contrast to Sc_2O_3 additives, which lower the liquidus temperature of the cryolite melt, small additions of Y_2O_3 lead to its sharp increase. It has been found that the efficiency of the electrolytic reduction of Y_2O_3 is 10 times higher than that of the aluminothermic reduction. Other things being equal, the efficiency of the electrolytic reduction of Y_2O_3 is higher than that of Sc_2O_3 . Alloys Al–Y and Al–Sc with a REM content of 0.6 wt % have been obtained. However, the time to reach the maximum recovery of yttrium significantly exceeds the time to recover scandium. Metallographic studies of the obtained alloys indicated the presence of Al_3Sc and Al_2Y intermetallic compounds. A conclusion is made about the fundamental possibility of low-temperature electrolytic production of Al-REM alloys in cryolite melts based on potassium cryolite in vertical cells with an inert metal anode and a wettable cathode.

Keywords: cryolite, melts, cryolite ratio, yttrium oxide, scandium oxide

REFERENCES

1. Ri E. Kh., Ri Kh., Goncharov A.V. Effect of Al–Y–Ce–La master alloy on structure formation, liquation processes and properties of AK7ch silumine (Al9) // MATEC Web of Conferences. 2019. **298**.
2. Zou H., Zeng X., Zhai C., Ding W. The effects of yttrium element on microstructure and mechanical properties of Mg–5 wt % Zn–2 wt % Al alloy // Materials Science and Engineering A. 2005. **402**. P. 142–148.
3. Huang K., Feng Q., Zhou W., Ren Y., Huang L., Xiang J., Tang H., Zhu Y., Wei Y. Enhancement of strength mechanical and corrosion resistance of 7055 alloy with minor Sc and Y addition // Mater. Res. Express 8. 2021. № 016524.
4. Nikitin V.I., Krivopalov D.S., Nikitin K.V., Napalkov V.I., Makhov S.V. Vliyaniye usloviy kristallizatsii na strukturu modifitsiruyushchey ligatury A–Sc [Influence of crystallization conditions on the structure of the modifying master alloy A–Sc] // Liteynoye proizvodstvo. 2014. № 11. P. 5–8. [In Russian].
5. Chen Y., Liu C.Y., Ma Z.Y., Huang H.F., Peng Y.H., Hou Y.F. Effect of Sc addition on the microstructure, mechanical properties, and damping capacity of Al–20Zn alloy // Materials characterization. 2019. **159**. P. 109892.
6. Prach O., Trudonoshyn O., Randelzhofer P., Körner C., Durst K. Effect of Zr, Cr and Sc on the Al–Mg–Si–Mn high-pressure die casting alloys // Materials Science & Engineering A. 2019. **459**. P. 603–612.
7. Liao W., Jiang W., Yang X.-Sh., Wang H., Ouyang L., Zhu M. Enhancing (de) hydrogenation kinetics properties of the Mg/MgH₂ system by adding ANi₅ (A 1/4 Ce, Nd, Pr, Sm, and Y) alloys via ball milling // J. Rare Earths. 2021. **39**. P. 1010–1016.
8. Skachkov V.M., Yatsenko S.P. Polucheniye Sc, Zr, Hf, Y ligatur na osnove alyuminiya metodom vysokotemperaturnykh obmennyykh reaktsiy v rasplavakh soley [Obtaining Sc, Zr, Hf, Y master alloys based on aluminum by the method of high-temperature exchange reactions in molten salts] // Tsvetnyye metally. 2014. № 3. P. 22–26. [In Russian].
9. Konokotin S.P., Yatsyuk I.V., Dobrynin D.A., Azarovskiy Ye.N. Vliyaniye ittriya na kachestvo litnykh zagotovok iz splavov na osnove alyuminiya [Influence of yttrium on the quality of cast billets from aluminum-based alloys] // Nauchno-tekhnicheskii zhurnal “Trudy VAMI”. 2020. № 3. [In Russian].
10. Snitovskiy Yu.P. Fazovyy sostav i kontsentratsii ittriya v plenках pri osazhdenii alyuminiya i alyuminiyevykh splavov iz gazovoy fazy [Phase composition and concentrations of yttrium in films during the deposition of aluminum and aluminum alloys from the gas phase] // Vestnik Yugorskogo gosudarstvennogo universiteta. 2021. **4**. № 63. P. 16–31. [In Russian].
11. Makhov S.V., Moskvitin V.I. Sovremennaya tekhnologiya polucheniya alyuminiyevo-skandiyevoy ligatury [Modern technology for obtaining aluminum-scandium ligatures] // Tsvetnyye metally. 2010. № 5. P. 95–96. [In Russian].
12. He J., Hua Zh., Liu H., Xu L., He Sh., Yang Y., Zhao Zh. Redox behavior of yttrium and electrochemical formation of Y–Al alloys in molten chlorides // J. Electrochem. Soc. 2018. **165**. № 11. P. 598–603.
13. Yan Y.D., Yang X.N., Huang Y., Xue Y., Zhang M.L., Han W., Zhang Zh. Direct electrochemical formation of different phases Al–Y alloys by co-deposition in LiCl–KCl melts // Rare Met Mater Eng. 2016. **45**. № 2. P. 272.
14. Yu G., Zhou L., Liu F., Pang S., Chen D., Zhao H., Zuo Zh. Electrochemical co-reduction of Y(III) and Al(III) in a fluoride molten salt system and electrolytic preparation of Y–Al intermediate alloys // J. Rare Earths. 2022. **40**. № 8. P. 1945–1952.
15. Filatov A.A., Nikolaev A.Y., Suzdaltsev A.V., Zaikov Y.P. Extraction of zirconium from its oxide during electrolysis of the KF–AlF₃–Al₂O₃–ZrO₂ melts // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2022. **63**. № 4. P. 379–384.
16. Filatov A., Suzdaltsev A., Zaikov Y. Production of Al–Zr master alloy by electrolysis of the KF–NaF–AlF₃–ZrO₂ melt: modifying ability of the master alloy // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science. 2021. **52**. № 6. P. 4206–4214.
17. Nikolayev A.Yu., Suzdal'tsev A.V., Zaykov Yu.P. Elektrovydeleniye alyuminiya i skandiya iz fluoridnykh i oksidno-floridnykh rasplavov [Electrical release of aluminum and scandium from fluoride and oxide-fluoride melts] // Butlerovskiye soobshcheniya. 2018. **56**. № 10. P. 75–83. [In Russian].
18. Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Electrowinning of aluminium and scandium from KF–AlF₃–Sc₂O₃ melts for the synthesis of Al–Sc master alloys // J. Electrochemical Society. 2019. **166**. № 8. P. D252–D257.
19. Nikolayev A.Yu., Suzdal'tsev A.V., Zaykov Yu.P. Novyy sposob sinteza ligatur Al–Sc v oksidno-floridnykh i fluoridnykh rasplavakh [A new method for the synthesis of Al–Sc master alloys in oxide-fluoride and fluoride melts] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 155–165. [In Russian].

20. Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide–fluoride melts // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 133–138.
21. Report of the American Society of Mechanical Engineers. Technical Working Group on Inert Anode Technologies. The U.S. Department of Energy Office of Industrial Technologies. CRTD – Vol. 53. 1999.
22. Dedyukhin A.Ye., Apisarov A.P., Tkacheva O.Yu., Red'kin A.A., Zaykov Yu.P., Frolov A.V., Gusev A.O. Vliyaniye NaF na elektroprovodnost' i temperaturu likvidusa rasplavlennoy sistemy KF–AlF₃ [Influence of NaF on the electrical conductivity and liquidus temperature of the molten KF–AlF₃ system] // *Rasplavy*. 2008. № 4. P. 44–50. [In Russian].
23. Yasinskiy A.S., Padamata S.K., Polyakov P.V., Shabanov A.V. An update on inert anodes for aluminium electrolysis // *Non-ferrous Metals*. 2020. № 1. P. 15–23.
24. Rudenko A.V., Kataev A.A., Neupokoeva M.M., Tkacheva O.Y. Borated graphite cathodes for low-temperature aluminum electrolysis // *Chimica Techno Acta*. 2022. 9. № 2. P. 20229208.
25. Rudenko A.V., Katayev A.A., Zakir'yanova I.D., Tkacheva O.Yu. Vliyaniye Sc₂O₃ na fiziko-khimicheskiye svoystva legkoplavkikh kriolitovykh rasplavov KF–AlF₃ i KF–NaF–AlF₃ [Effect of Sc₂O₃ on the physicochemical properties of low-melting cryolite melts KF–AlF₃ and KF–NaF–AlF₃] // *Tsvetnyye metally*. 2017. № 11. P. 22–26. [In Russian].
26. Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide–fluoride melts // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 133–138.