

УДК 546.62:546.831.4:546.05

## НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ЛИГАТУР Al–Sc В ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ И ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2020 г. А. Ю. Николаев<sup>a, b, \*</sup>, А. В. Суздальцев<sup>a</sup>, Ю. П. Зайков<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: suzdaltsev\_av@mail.ru

Поступила в редакцию 12.05.2019 г.

После доработки 21.05.2019 г.

Принята к публикации 19.06.2019 г.

Методом вольтамперометрии изучена кинетика электровыделения алюминия и скандия из фторидных и оксидно-фторидных расплавов. Определены параметры (область потенциалов, токи) электровыделения алюминия и скандия из фторидных расплавов с добавками  $Al_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $AlF_3$  и  $ScF_3$  в диапазоне температур 750–800°C. Предложен новый подход для производства богатых по скандию лигатур Al–Sc, включающий электроосаждение алюминия и скандия на твердом катоде при электролизе фторидных и оксидно-фторидных расплавов и последующее растворение полученного катодного осадка в жидком алюминии. На основании электрохимических измерений выбраны параметры электролиза и проведены электролизные испытания по получению лигатур Al–Sc. Определены катодные выходы по току при совместном электроосаждении алюминия и скандия и изучена микроструктура получаемых лигатур Al–Sc.

*Ключевые слова:* алюминий, скандий, расплав, вольтамперометрия, электровыделение, электроосаждение, электролиз, лигатура

**DOI:** 10.31857/S0235010620020097

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительное внимание уделяется производству лигатур для получения сплавов и композиционных материалов на основе алюминия [1–3]. Благодаря уникальному сочетанию физико-механических свойств, одним из перспективных продуктов с точки зрения производства сплавов являются лигатуры Al–Sc [4–7], для производства которых разработаны способы прямого сплавления металлов, алюминиотермического или электролитического восстановления солей или оксида скандия в расплавах [7–12]. Несмотря на относительно высокое извлечение скандия в алюминий указанными способами, поиск альтернативных подходов при получении лигатур Al–Sc остается актуальным.

Для улучшения технологичности процесса и повышения извлечения скандия из его солей или оксида при производстве лигатур Al–Sc предлагается новый подход, включающий совместное электроосаждение алюминия и скандия на твердом катоде из галогенидных и оксидно-галогенидных расплавов с последующим растворением катодного осадка в жидком алюминии. Такой подход может обеспечить получение более богатых по скандию лигатур с возможностью применения ранее разработанных эффективных конструкций электролизеров. Для осуществления предлагаемого подхода необходимы данные по кинетике совместного электровыделения указанных металлов из расплавов. В литературе преимущественно представлены результаты изуче-

ния электровыделения либо скандия, либо алюминия из галогенидных расплавов на различных катодных материалах [13–19].

В данной работе методом вольтамперометрии изучена кинетика электровыделения алюминия и скандия из фторидных и оксидно-фторидных расплавов в области температур 750–800°C. Для исследований выбраны расплавы  $\text{KF}-\text{AlF}_3$ ,  $\text{LiF}-\text{NaF}$  и  $\text{LiF}-\text{CaF}_2$  с добавками  $\text{ScF}_3$  и  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Полученные результаты использованы в электролизных испытаниях с целью получения скандий-содержащих лигатур и сплавов на основе алюминия.

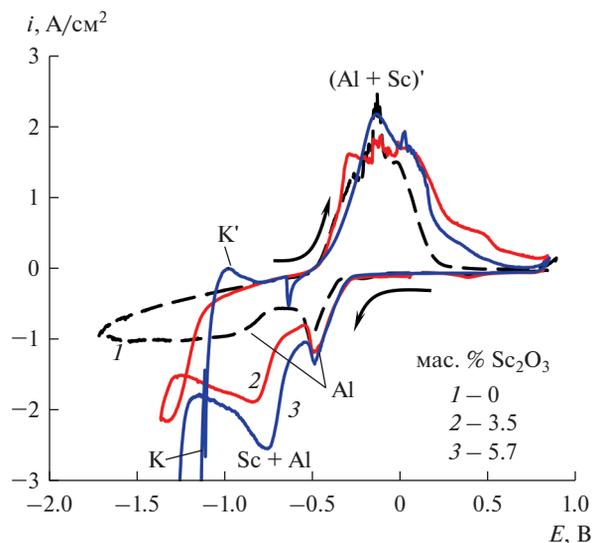
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Приготовление расплавов.* Расплавы для проведения измерений готовили путем сплавления индивидуальных фторидов  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$  и  $\text{KF}$  (ОАО “Вектон”, Россия). Безводный фторид калия получали путем термического разложения  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  при поэтапном нагревании соли до 900°C. Приготовленные расплавы подвергали очистному электролизу в течение 2 ч при потенциале графитового катода 0.2 В относительно потенциала алюминиевого электрода [20]. По данным анализатора кислорода (LECO Corp, США) концентрация кислорода в приготовленных расплавах не превышала 0.1 мас. % (в пересчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В полученный расплав добавляли необходимое количество  $\text{ScF}_3$  или  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (ООО “Интермикс-Мет”, Россия). Масса расплава в ячейке составляла 200 г.

*Электрохимические измерения.* Электрохимические измерения проводили в трех-электродной ячейке в атмосфере воздуха в интервале температур 750–800°C. Контейнер для расплава, изготовленный из графита марки МПГ-8, одновременно служил вспомогательным электродом. В качестве рабочих электродов использовали стержни из стеклоуглерода  $\text{CV-2000}$  и вольфрама диаметром 2 мм. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала алюминиевого электрода [20]. Вольтамперограммы получали при помощи PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Для определения и компенсации омической составляющей измерительной цепи использовали процедуру “I-Interrupt”. Температуру расплава измеряли термопарой Pt/PtRh и поддерживали постоянной ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) с помощью термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

*Электролизные испытания.* Электролизные испытания проводили в лабораторном электролизере на силу тока до 20 А с расплавом массой 500–520 г. Электролизер представлял собой корундовый контейнер с вертикально расположенными пластинами из вольфрама (катод) и плотного графита (анод). Межэлектродное расстояние составляло 4 см. После погружения электродов в расплав и достижения рабочей температуры вели электролиз исследуемого расплава при помощи PGSTAT AutoLab 320N, BOOSTER 20A и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Netherlands). В ходе электролиза фиксировали ток и потенциал катода. По окончании электролиза осадок счищали с электродов и растворяли в жидком алюминии под слоем расплава, используемого при электролизе.

*Анализ расплавов и продуктов.* Элементный и фазовый состав расплавов и полученных продуктов определяли с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo scientific, США) и дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония). Структуру лигатур Al-Sc анализировали на сканирующем электронном микроскопе JMS-5900LV с микроанализатором INCA Energy 200 и энерго-дисперсионным микроанализатором INCA Wave 250 (JEOL, UK). Для этого из отливок лигатур изготавливали шлифы при помощи режущего и шлифовального оборудования (Struers, Denmark).



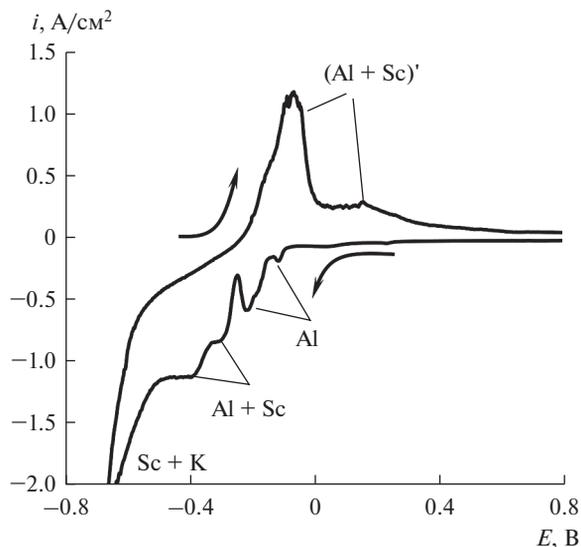
**Рис. 1.** Вольтамперограммы на вольфраме в расплаве KF–AlF<sub>3</sub> ([KF]/[AlF<sub>3</sub>] = 1.5) с добавками Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 800°C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Вольтамперные измерения.* В качестве оксидно-фторидных расплавов выбраны системы на основе KF–AlF<sub>3</sub>, обладающие относительно высокой растворимостью Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [21, 22]. На рис. 1 приведены вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF–AlF<sub>3</sub> ([KF]/[AlF<sub>3</sub>] = 1.5) с добавками Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 800°C [23]. Электровыделение алюминия начинается при потенциалах отрицательнее –0.2 В с формированием пика (Al) при –0.45 В и сохранением тока электровыделения алюминия при дальнейшем смещении потенциала в отрицательную сторону. Добавление Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в расплав приводит к появлению дополнительного пика электровыделения скандия (Sc + Al) на фоне волны электровыделения алюминия в области потенциалов от –0.55 до –0.75 В и появлению волны (К) электровыделения калия при потенциале около –1.1 В. Электровыделение калия при более положительных потенциалах может быть связано с образованием соединений KSc, K<sub>2</sub>Sc и K<sub>3</sub>Sc [24] и восстановлением KF скандием [25, 26]. Стоит отметить также появление гистерезиса на катодной ветви вольтамперограмм, связанного с ростом катодного осадка [27].

При развертке потенциала в анодную сторону наблюдается пик растворения скандия и алюминия сложной формы.

На рис. 2 приведены вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве KF–AlF<sub>3</sub> ([KF]/[AlF<sub>3</sub>] = 1.3) с 10 мас. % ScF<sub>3</sub> при 750°C и скоростью развертки потенциала 0.1 В/с. Фторид скандия в расплав задавали в виде предварительно приготовленной смеси KF–ScF<sub>3</sub>. В области потенциалов от –0.05 до –0.40 В наблюдается ряд пиков, характеризующих электровыделение алюминия и совместное электровыделение алюминия и скандия. Большое число пиков в богатом по скандию расплаве может быть связано с образованием интерметаллидных соединений Al–Sc разного состава. При потенциале отрицательнее –0.65 В наблюдается волна электровыделения калия, которая в расплаве KF–AlF<sub>3</sub>–Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдалась при потенциале около –1.1 В. Как



**Рис. 2.** Вольтамперограммы на стеклоуглероде в расплаве  $\text{KF}-\text{AlF}_3$  ( $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ ) с 10 мас. %  $\text{ScF}_3$  при  $750^\circ\text{C}$  и скорости развертки потенциала  $0.1 \text{ В/с}$ .

было отмечено выше, деполяризация может быть связана с образованием соединений  $\text{K}-\text{Sc}$  и восстановлением  $\text{KF}$  алюминием и скандием. С точки зрения термодинамики металлические скандий и алюминий не должны вытеснять калий из фторида, однако реакции могут достаточно быстро протекать в прямом направлении за счет отвода калия от зоны реакции при температуре, близкой к температуре кипения калия ( $759^\circ\text{C}$ ). Подобные явления были экспериментально отмечены ранее [25].

Для расширения представлений о кинетике электровыделения скандия были получены вольтамперограммы в расплавах, в которых содержание алюминия существенно меньше, чем в электролите  $\text{KF}-\text{AlF}_3$ . На рис. 3 приведены вольтамперограммы на вольфраме в эвтектическом расплаве  $\text{LiF}-\text{NaF}$  без добавок и с добавками  $\text{AlF}_3$  и  $\text{ScF}_3$ . Электровыделение алюминия и натрия из фторидного расплава наблюдаются при потенциалах отрицательнее 0 и  $-0.15 \text{ В}$  относительно потенциала алюминиевого электрода, соответственно. При этом повышение содержания  $\text{AlF}_3$  в расплаве сопровождается увеличением катодного тока восстановления ионов  $\text{Al}^{3+}$  и анодного тока окисления алюминия. Добавление и повышение содержания  $\text{ScF}_3$  в расплаве  $\text{LiF}-\text{NaF}$  практически не повышает катодные токи, но приводит к появлению анодного пика окисления скандия. Предполагаем, что в данном расплаве электровыделение натрия протекает при более положительном потенциале, чем выделение скандия, и появление анодных пиков растворения скандия может указывать на металлотермическое восстановление ионов  $\text{Sc}^{3+}$ . Это подтверждают термодинамические оценки, согласно которым потенциал электровыделения скандия отрицательнее потенциала алюминиевого электрода на  $0.44 \text{ В}$  [28], в то время как начало выделения натрия из расплава  $\text{LiF}-\text{NaF}$  наблюдается уже при потенциале  $-0.15 \text{ В}$  (рис. 3).

При совместном электровыделении алюминия и скандия из расплава  $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{ScF}_3$  на вольтамперной зависимости (рис. 4) наблюдается увеличение катодного тока и появление гистерезиса.

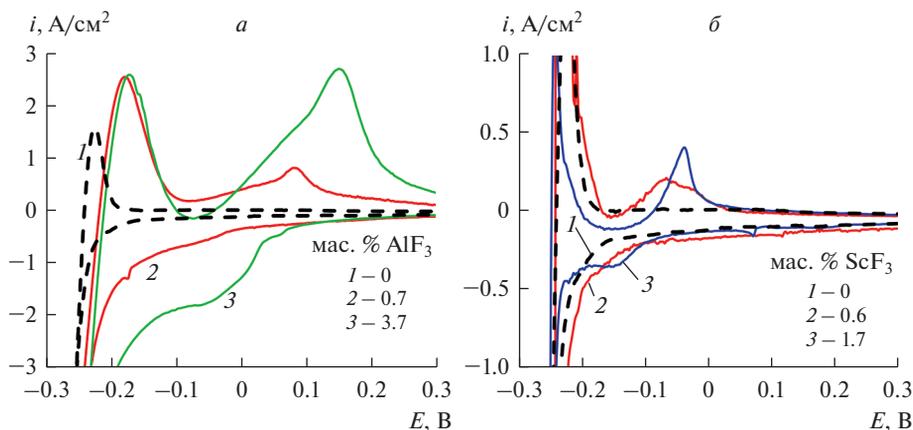


Рис. 3. Вольтамперограммы на вольфраме в расплаве LiF–NaF с добавками  $\text{AlF}_3$  (а) и  $\text{ScF}_3$  (б) при  $750^\circ\text{C}$  и скорости развертки потенциала  $0.1 \text{ В/с}$ .

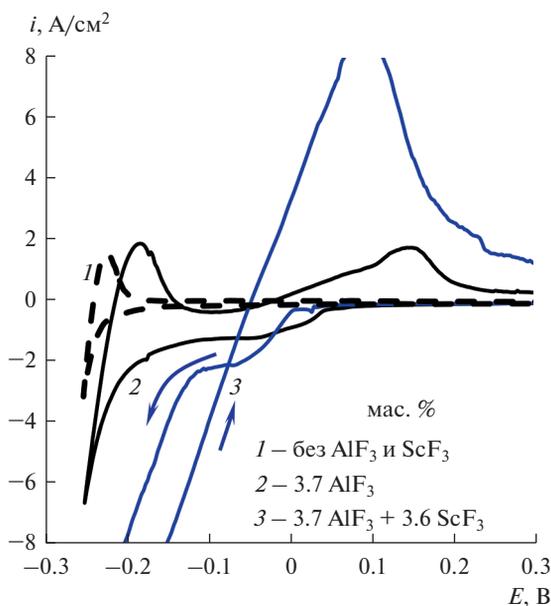
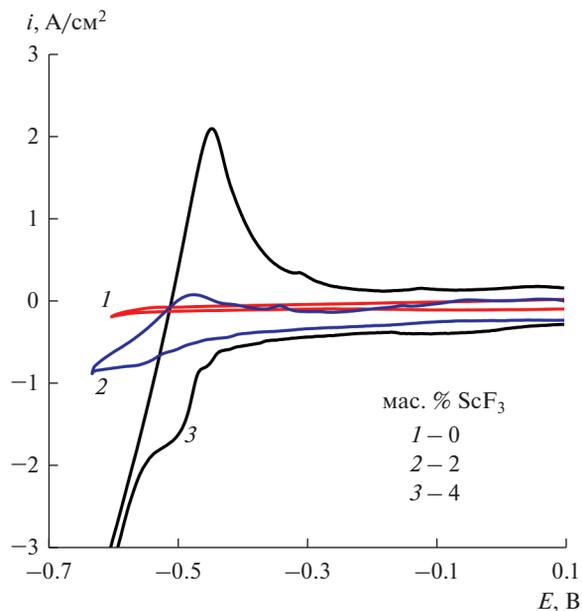


Рис. 4. Вольтамперограммы на вольфраме в расплаве LiF–NaF с добавками  $\text{AlF}_3$  и  $\text{ScF}_3$  при  $750^\circ\text{C}$  и скорости развертки потенциала  $0.1 \text{ В/с}$ .

Для установления области потенциалов электровыделения скандия получены вольтамперные зависимости в эвтектическом расплаве LiF– $\text{CaF}_2$  (рис. 5). Из них прослеживается зависимость плотности тока электровыделения скандия от заданного содержания  $\text{ScF}_3$  в расплаве. Потенциал начала электровыделения скандия относительно потенциала алюминиевого электрода находится в диапазоне от  $-0.44$  до  $-0.45 \text{ В}$ . Эта величина близка к термодинамическому значению разности потенциалов между скандием и алюминием [28].



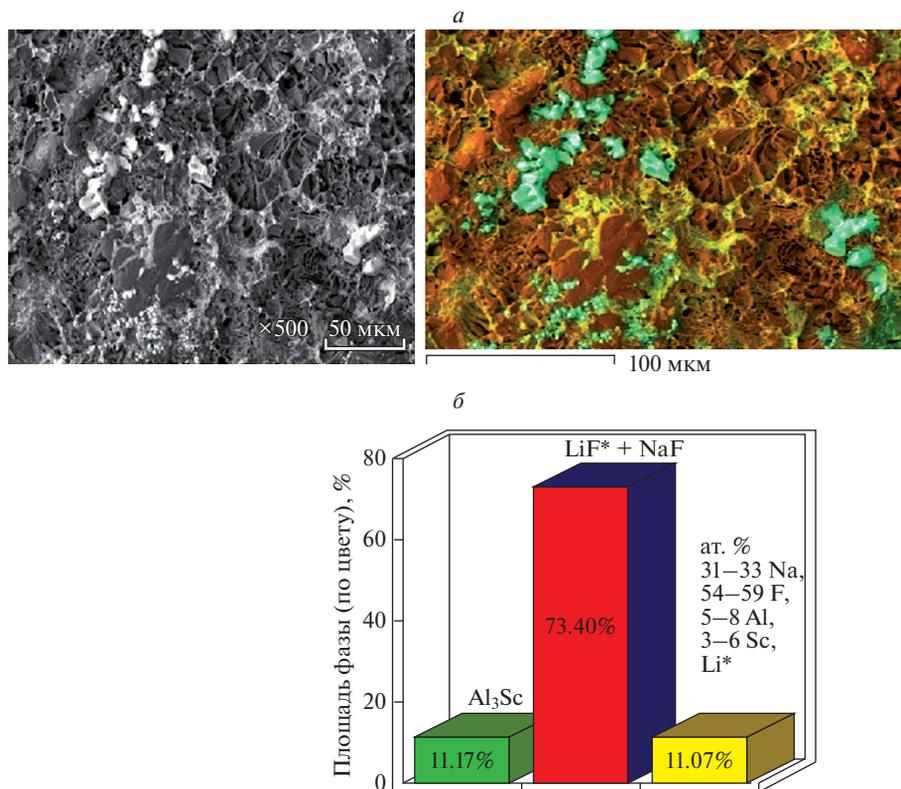
**Рис. 5.** Вольтамперограммы на вольфраме в расплаве  $\text{LiF}-\text{CaF}_2$  с добавками  $\text{ScF}_3$  при  $800^\circ\text{C}$  и скорости раз-  
вертки потенциала  $0.1 \text{ В/с}$ .

Полученные результаты вольтамперных измерений были использованы при выборе области потенциалов и токов электровыделения алюминия и скандия при электро-  
лизных испытаниях.

*Электролизные испытания.* Проверку предложенного подхода получения лигатур  $\text{Al}-\text{Sc}$  осуществляли в расплавах  $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{ScF}_3$  и  $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$  при разных параметрах (табл. 1). Электролизные испытания проводили как в потенциостатиче-  
ском, так и в гальваностатическом режимах. В ходе потенциостатического электроли-  
за наблюдали рост катодного тока по причине увеличения катодной поверхности. По

**Таблица 1.** Параметры и результаты электролизных испытаний

№ опыта	Расплав	$T, ^\circ\text{C}$	$i, \text{А см}^{-2}$	Время, мин	$U, \text{В}$	Выход по току, %	РФА осадка
1	$\text{LiF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{ScF}_3$	750	0.8–0.9	120	–0.1	Не оценивали	$\text{NaF}, \text{Al},$ $\text{Al}_3\text{Sc},$ примеси: $\text{ScF}_3, \text{Sc}_2\text{O}_3$
2		750	0.8	120	–0.1...–0.2		
3	$\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$	800	0.7	260	–0.1...–0.4	65.2 Al, 14.5 Sc	$\text{Al}_3\text{Sc},$ $\text{KAlF}_4,$ $\text{K}_3\text{AlF}_6,$ $\text{K}_2\text{AlF}_5,$ $\text{KAl}_4\text{F}_{13}$
4		800	0.55	320	–0.1...–0.3	62.3 Al, 10.8 Sc	
5		750	0.4	480	–0.1...–0.2	60.3 Al, 13.5 Sc	
6	$\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$	750	0.4	480	–0.1...–0.2	77.1 Al	



**Рис. 6.** Микрофотография катодного осадка и распределение фаз в нем после электролиза расплава NaF–LiF–AlF<sub>3</sub>–ScF<sub>3</sub>.

окончании электролиза в обоих режимах был получен рыхлый катодный осадок (рис. 6). Согласно результатам химического, рентгенофазового и микрорентгеноструктурного анализов осадок представляет собой смесь фаз интерметаллидного соединения (Al<sub>3</sub>Sc) с компонентами электролита (LiF, NaF).

В ходе электролизных испытаний в расплав KF–AlF<sub>3</sub>–Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> периодически подгружали оксид Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в соответствии с токовой нагрузкой. В результате серии электролизных испытаний на предварительно смоченном алюминием катоде образовывались твердые рыхлые осадки с частично металлическим блеском, содержащие фазы Al<sub>3</sub>Sc, KAlF<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>AlF<sub>5</sub> и KAl<sub>4</sub>F<sub>13</sub> по данным рентгенофазового анализа. В расплаве при этом наряду с фазами KAlF<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>AlF<sub>5</sub> и KAl<sub>4</sub>F<sub>13</sub> были обнаружены достаточно четкие линии ScOF. Аналогичные результаты были достигнуты при снижении катодной плотности тока и при снижении температуры электролиза с 800 до 750°C.

Стоит отметить, что во всех случаях на катоде образовывался твердый осадок, что указывает на преимущественное электровыделение алюминия и скандия в виде интерметаллидного соединения Al<sub>3</sub>Sc. Для сравнения был проведен электролиз расплава KF–AlF<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 750°C с использованием алюминиевого катода (опыт № 6 в табл. 1).

Для определения катодного выхода по току этого осадок счищали с вольфрамовой пластины и растворяли в жидком алюминии под слоем солевого флюса при 900°C в

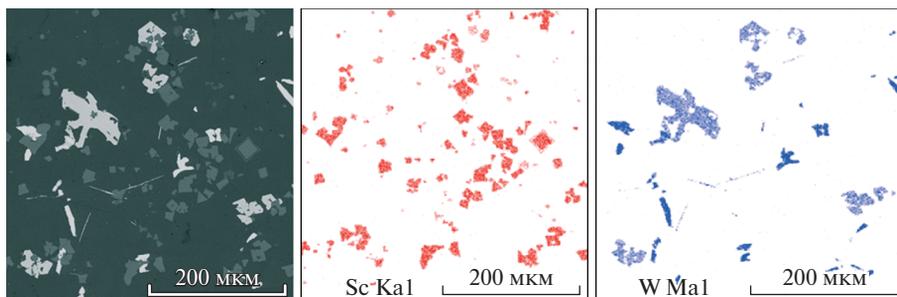


Рис. 7. Микрофотография лигатуры Al–Sc, полученной при электролизе расплава  $\text{KF–AlF}_3\text{–Sc}_2\text{O}_3$  при  $750^\circ\text{C}$  с использованием вертикального вольфрамового катода.

условиях периодического механического перемешивания. При этом достигалось полное отделение из катодного осадка целевого продукта ( $\text{Al}_3\text{Sc}$ ). Зная увеличение массы полученного слитка и содержание элементов в нем оценивали катодные выходы по току. При оценке теоретической массы катодного осадка принимали, что скандий и алюминий выделяются в виде интерметаллидного соединения  $\text{Al}_3\text{Sc}$ . Из табл. 1 видно, что в условиях электролиза с использованием вертикальных электродов выхода по току для алюминия и скандия при их совместном электровыделении достигают 65.2 и 14.5% соответственно. Суммарный катодный выход по току достигает 75–80%. Для сравнения, катодный выход по току при индивидуальном электровыделении алюминия составил 77.1%.

На рис. 7 приведена микрофотография лигатуры Al–Sc с содержанием 2 мас. % скандия, полученной путем растворения катодного осадка с вольфрамового вертикального катода после электролиза расплава  $\text{KF–AlF}_3\text{–Sc}_2\text{O}_3$  при  $750^\circ\text{C}$ . В случае использования вольфрамового катода в лигатуре присутствуют соединения Al–W, которые могут быть исключены при использовании катода из другого материала (например,  $\text{TiB}_2$ ).

Полученные результаты указывают на принципиальную возможность получения лигатур Al–Sc при электролизе фторидных и оксидно-фторидных расплавов с использованием вертикального расположения электродов.

## ВЫВОДЫ

При помощи вольтамперных измерений оценены диапазоны потенциалов и токи электровыделения алюминия и скандия из фторидных и оксидно-фторидных расплавов. Показано, что электровыделение алюминия и скандия из расплавов  $\text{KF–AlF}_3\text{–Al}_2\text{O}_3\text{–Sc}_2\text{O}_3$  на вольфраме без прямого электровыделения калия протекает в области потенциалов от  $-0.1$  до  $-1.1$  В относительно потенциала алюминиевого электрода. При этом замена  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  приводит к появлению дополнительного пика электровыделения скандия на фоне волны выделения алюминия.

Характер электровыделения скандия из фторидных расплавов определяется присутствием в расплаве компонентов ( $\text{AlF}_3$ ,  $\text{NaF}$ ), разложение которых протекает при более положительных потенциалах. Следовательно, электровыделение скандия из таких расплавов протекает на фоне выделения алюминия и натрия с вероятным металлотермическим восстановлением ионов  $\text{Sc}^{3+}$ .

Проведены испытания по электроосаждению твердых осадков Al–Sc из расплавов  $\text{LiF–NaF–AlF}_3\text{–ScF}_3$  и  $\text{KF–AlF}_3\text{–Sc}_2\text{O}_3$  в электролизере с вертикальными электрода-

ми и показано, что преимущественным катодным продуктом является соединение  $\text{Al}_3\text{Sc}$ . Предложен новый подход для производства лигатур Al–Sc, включающий электровыделение алюминия и скандия из фторидов или оксидов при электролизе фторидных или оксидно-фторидных расплавов и последующее растворение полученного катодного осадка в жидком алюминии. Определен катодный выход по току при совместном электровыделении алюминия и скандия из расплава  $\text{KF–AlF}_3\text{–Sc}_2\text{O}_3$ , которые достигают 65.2 и 14.5% соответственно.

В работе использовано оборудование и методики ЦКП “Состав вещества” Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // *Progress in Materials Science*. 1998. **43**. P. 365–520.
2. Filatov A.A., Pershin P.S., Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Synthesis of Al–Zr master alloys via the electrolysis of  $\text{KF–NaF–AlF}_3\text{–ZrO}_2$  melts // *J. Electroch. Soc.* 2018. **165**. № 2. E28–E34.
3. Меньшикова С.Г., Ширинкина И.Г., Бродова И.Г., Бражкин В.В. Структура сплава  $\text{Al90Y10}$  при кристаллизации под давлением // *Расплавы*. 2019. № 1. С. 18–23.
4. Royset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys overview: physical metallurgy, properties and applications // *International Materials Reviews*. 2005. **50**. P. 19–46.
5. Ткачева О.Ю., Бродова И.Г., Архипов П.А., Зайков Ю.П. Влияние условий кристаллизации на структуру и модифицирующую способность Al–Sc-сплавов // *Известия вузов. Цвет. металлургия*. 2016. № 6. С. 55–64.
6. Яценко С.П., Овсянников Б.В., Ардашев М.А., Сабирзянов А.Н. Цементационное получение “мастер-сплава” из фторидно-хлоридных расплавов // *Расплавы*. 2006. № 5. С. 29–36.
7. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. МИСиС: М. 2002.
8. Castrillejo Y., Vega A., Vega M., Hernandez P., Rodriguez J.A., Barrado E. Electrochemical formation of Sc–Al intermetallic compounds in the eutectic LiCl–KCl. Determination of thermodynamic properties // *Electrochimica Acta*. 2014. **118**. P. 58–66.
9. Суздальцев А.В., Филатов А.А., Николаев А.Ю., Панкратов А.А., Молчанова Н.Г., Зайков Ю.П. Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов // *Расплавы*. 2018. № 1. С. 5–13.
10. Махов С.В., Москвитин В.И. Основы кинетики алюминотермического восстановления скандия из хлоридно-фторскандиатных расплавов // *Известия вузов. Цвет. металлургия*. 1998. № 2. С. 13–16.
11. Москвитин В.И., Махов С.В. О возможности получения алюминиево-скандиевой лигатуры в алюминиевом электролизере // *Цветные металлы*. 1998. № 7. С. 43–46.
12. Суздальцев А.В., Николаев А.Ю., Зайков Ю.П. Обзор современных способов получения лигатур Al–Sc // *Цветные металлы*. 2018. № 1. С. 69–73.
13. Kononov A., Kuznetsov S., Polyakov E. Electrorefining in molten salts – an effective method of high purity tantalum, hafnium and scandium metal production // *J. Alloys and Compounds*. 1995. **218**. P. 173–176.
14. Kononov A., Polyakov E. Cathodic process in halide melts containing scandium // *Electrochimica Acta*. 1998. **43**. P. 2537–2542.
15. Sun B., Zhai Yu., Tian Ya., Zhao Ya. Reduction mechanism of  $\text{Sc}^{3+}$  ion on Ag electrode in fluoride salt melt // *The Chinese J. Nonferrous Metals*. 1997. № 7. P. 35–37.
16. Tian Y., Sun B., Zhai Yu. Preparation of Al–Sc alloy in chloride system with molten salt electrolysis // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 1998. **8**. № 4. P. 626–631.
17. Guo R., Zhai X., Zhang T. Preparation of Al–Sc alloy by  $\text{LiF–ScF}_3\text{–ScCl}_3$  molten salt electrolysis // *Materials Science Forum*. 2011. **675–677**. P. 1125–1128.
18. Odegard R., Bjorgum A., Sterten A., Thonstad J., Tunold R. Kinetics of aluminium deposition from aluminium chloride-alkali chloride melts // *Electrochimica Acta*. 1982. **27**. P. 1595–1598.
19. Николаев А.Ю., Ясинский А.С., Суздальцев А.В., Поляков П.В., Зайков Ю.П. Вольтамперометрия в расплаве и суспензиях  $\text{KF–AlF}_3\text{–Al}_2\text{O}_3$  // *Расплавы*. 2017. № 3. С. 214–225.
20. Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. Алюминиевый электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700–960°C // *Электрохимия*. 2012. **48**. С. 1264–1271.
21. Руденко А.В., Ткачева О.Ю., Катаев А.А., Редькин А.А., Зайков Ю.П. Влияние  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  на физико-химические свойства легкоплавких криолитовых расплавов  $\text{KF–AlF}_3$  и  $\text{KF–NaF–AlF}_3$  // *Электрохимия*. 2018. **54**. С. 786–793.

22. Дедюхин А.Е., Аписаров А.П., Ткачева О.Ю., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Фролов А.В., Гусев А.О. Растворимость  $Al_2O_3$  в расплавленной системе  $KF-NaF-AlF_3$  // *Расплавы*. 2009. № 2. С. 23–28.
23. Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Electrowinning of aluminium and scandium from  $KF-AlF_3-Sc_2O_3$  melts for the synthesis of Al–Sc master alloys // *J. Electrochemical Society*. 2019. **166**. № 8. D252–D257.
24. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. М.: Машиностроение, 1996.
25. Шишкин В.Ю. Давление паров цезия над расплавленными смесями фторидов цезия и циркония // *Расплавы*. 1994. № 5. С. 56–62.
26. Шуруп Н.И., Храмов А.П., Зайков Ю.П., Ковров В.А., Суздальцев А.В. О механизме восстановления оксидов в расплавах хлорида кальция // *Известия вузов. Цвет. металлургия*. 2015. № 2. С. 14–19.
27. Исаев В.А., Гришенкова О.В., Лаптев М.В., Исаков А.В., Зайков Ю.П. Формирование электродного осадка в гальваностатических условиях // *Расплавы*. 2018. № 4. С. 428–434.
28. Turkdogan E.T. *Physical chemistry of high-temperature technology*. Academic Press, N.Y., 1980.

## A NOVEL APPROACH FOR PRODUCING Al–Sc MASTER ALLOYS IN THE OXIDE-FLUORIDE AND FLUORIDE MELTS

A. Yu. Nikolaev<sup>1, 2</sup>, A. V. Suzdaltsev<sup>1</sup>, Yu. P. Zaikov<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>*The Institute of High-Temperature Electrochemistry of the UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

Kinetics of the aluminum and scandium electrodeposition from the oxide-fluoride and fluoride melts was studied by mean of voltammetry. The parameters (potential range, currents) of aluminum and scandium electrodeposition from the fluoride melts with the additions of  $Al_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $AlF_3$ , and  $ScF_3$  in the temperature range of 750–800°C were defined. A novel approach has been proposed to produce the Al–Sc master alloys enriched with scandium, including the electrodeposition of aluminum and scandium on a solid cathode during the electrolysis of oxide-fluoride or fluoride melts and the subsequent dissolution of the obtained cathode sediment in liquid aluminum. On the basis of electrochemical measurements, the parameters of stable electrolysis of the melts under study were chosen and electrolysis tests were carried out to produce Al–Sc master alloys. The cathode current efficiencies during the co-electrodeposition of aluminum and scandium were estimated, and the microstructure of the obtained Al–Sc master alloys was studied.

*Keywords:* aluminium, scandium, melt, voltammetry, electrowinning, electrodeposition, electrolysis, master alloy

## REFERENCES

1. Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // *Progress in Materials Science*. 1998. **43**. P. 365–520.
2. Filatov A.A., Pershin P.S., Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Synthesis of Al–Zr master alloys via the electrolysis of  $KF-NaF-AlF_3-ZrO_2$  melts // *J. Electroch. Soc.* 2018. **165**. № 2. E28–E34.
3. Menshikova S.G., Shirinkina I.G., Brodova I.G., Brazhkin V.V. Структура сплава Al90Y10 при кристаллизации под давлением [Structure of Al90Y10 alloy during crystallization under pressure] // *Rasplavy*. 2019. № 1. P. 18–23. (In Russian).
4. Royset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys overview: physical metallurgy, properties and applications // *International Materials Reviews*. 2005. **50**. P. 19–46.
5. Tkacheva O.Y., Brodova I.G., Arhipov P.A., Zaikov Yu.P. Vliyaniye usloviy kristallizatsii na strukturu i modifitsiruyushchuyu sposobnost' Al–Sc splavov [Influence of crystallization conditions on the structure and modifying ability of Al–Sc alloys] // *Rus. J. Non-Ferrous Metals*. 2016. № 6. P. 55–64. (In Russian).
6. Yatsenko S.P., Ovsyannikov B.V., Ardashev M.A., Sabirzyanov A.N. Tsementatsionnoye polucheneye “master-splava” iz ftoridno-khlordnykh rasplavov [Precipitated receipt of “master-alloy” from fluoride-chloride melts] // *Rasplavy*. 2006. № 5. P. 29–36. (In Russian).

7. Napalkov, V.I., Makhov, S.V. Legirovaniye i modifitsirovaniye alyuminiya i magniya [Alloying and Modification of Magnesium and Aluminium]. M.: MISiS. 2002. (In Russian).
8. Castrillejo Y., Vega A., Vega M., Hernandez P., Rodriguez J.A., Barrado E. Electrochemical formation of Sc–Al intermetallic compounds in the eutectic LiCl–KCl. Determination of thermodynamic properties // *Electrochimica Acta*. 2014. **118**. P. 58–66.
9. Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Y., 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.
10. Makhov S.V., Moskvitin V.I. Osnovy kinetiki alyuminotermicheskogo vosstanovleniya skandiya iz khloridno-ftorskandiatnykh rasplavov [Basis of kinetics of aluminium-thermal reduction scandium from chloride-fluoroscandiate solutions] // *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya*. 1998. № 2. P. 13–16. (In Russian).
11. Moskvitin V.I., Makhov S.V. O vozmozhnosti polucheniya alyuminiyevo-skandiyevoy ligatury v alyuminiyevom elektrolizere [About the possibility of obtaining of aluminium-scandium ligature in aluminium electrolyzer] // *Tsvetnye Metally*. 1998. № 7. P. 43–46. (In Russian).
12. Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Obzor sovremennykh sposobov polucheniya ligatur Al–Sc [Modern ways for obtaining Al–Sc master alloys: A review] // *Tsvetnye Metally*. 2018. № 1. P. 69–73. (In Russian).
13. Kononov A., Kuznetsov S., Polyakov E. Electrorefining in molten salts – an effective method of high purity tantalum, hafnium and scandium metal production // *J. Alloys and Compounds*. 1995. **218**. P. 173–176.
14. Kononov A., Polyakov E. Cathodic process in halide melts containing scandium // *Electrochimica Acta*. 1998. **43**. P. 2537–2542.
15. Sun B., Zhai Yu., Tian Ya., Zhao Ya. Reduction mechanism of  $Sc^{3+}$  ion on Ag electrode in fluoride salt melt // *The Chinese J. Nonferrous Metals*. 1997. № 7. P. 35–37.
16. Tian Y., Sun B., Zhai Yu. Preparation of Al–Sc alloy in chloride system with molten salt electrolysis // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 1998. **8**. № 4. P. 626–631.
17. Guo R., Zhai X., Zhang T. Preparation of Al–Sc alloy by LiF–ScF<sub>3</sub>–ScCl<sub>3</sub> molten salt electrolysis // *Materials Science Forum*. 2011. **675–677**. P. 1125–1128.
18. Odegard R., Bjorgum A., Sterten A., Thonstad J., Tunold R. Kinetics of aluminium deposition from aluminium chloride-alkali chloride melts // *Electrochimica Acta*. 1982. **27**. P. 1595–1598.
19. Nikolaev A.Yu., Yasinskiy A.S., Suzdaltsev A.V., Polyakov P.V., Zaikov Yu.P. Vol'tamperometriya v rasplave i suspenziyakh KF–AlF<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Voltammetry in the KF–AlF<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melts and suspensions] // *Rasplavy*. 2017. № 3. P. 214–225. (In Russian).
20. Suzdaltsev A.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. Aluminum electrode for electrochemical studies in cryolite-alumina melts at 700–960°C // *Rus. J. Electrochemistry*. 2012. **48**. P. 1153–1159.
21. Rudenko A.V., Tkacheva O.Y., Kataev A.A., Redkin, A.A., Zaikov Y.P. The effect of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the physicochemical properties of low-melting cryolite melts KF–AlF<sub>3</sub> and KF–NaF–AlF<sub>3</sub> // *Rus. J. Electrochemistry*. 2018. **54**. P. 683–689.
22. Dedyukhin A.E., Apisarov A.P., Tkacheva O.Yu., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Frolov A.V., Gusev A.O. Rastvorimost' Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v rasplavlennoy sisteme KF–NaF–AlF<sub>3</sub> [Solubility of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the molten KF–NaF–AlF<sub>3</sub> system] // *Rasplavy*. 2009. № 2. P. 23–28. (In Russian).
23. Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Electrowinning of aluminium and scandium from KF–AlF<sub>3</sub>–Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melts for the synthesis of Al–Sc master alloys // *J. Electrochemical Society*. 2019. **166**. № 8. D252–D257.
24. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem: Spravochnik v 3 T. [State diagrams of double metallic systems: a Handbook in 3 Vols: V.1], M.: Mashinostroenie, 1996. (In Russian).
25. Shishkin V.Yu. Davleniye parov tseziya nad rasplavlennymi smesyami ftoridov tseziya i tsirkoniya [Cesium vapor pressure over fused mixtures of cesium and zirconium fluorides] // *Rasplavy*. 1994. № 5. P. 56–62. (In Russian).
26. Shurov N.I., Khramov A.P., Zaikov Y.P., Kovrov V.A., Suzdaltsev A.V. Reduction mechanism of oxides in calcium chloride melts // *Rus. J. Non-Ferrous Metals*. 2015. **56**. P. 267–271.
27. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Laptev M.V., Isakov A.V., Zaikov Y.P. Formation of an electrode deposit under galvanostatic conditions // *Russian Metallurgy*. 2018. № 8. P. 763–766.
28. Turkdogan E.T. Physical chemistry of high-temperature technology. Academic Press, N.Y., 1980.