

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

на правах рукописи
УДК 669.447:544.6.018.23

Катаев Александр Александрович

Получение сплавов Al-V восстановлением KBF_4 и V_2O_3 в
легкоплавких криолитовых расплавах

Специальность 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и
защита от коррозии

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Зайков Юрий Павлович

Екатеринбург 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, СОСТАВА И СТРУКТУРЫ БОРСОДЕРЖАЩИХ КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ.....	11
1.1 Методы определения температуры ликвидуса	11
1.1.1 Термический анализ по кривым охлаждения.....	11
1.1.2 Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия в комплексе с масспектрометрией.....	14
1.2 Методы определения растворимости оксидов бора и алюминия	14
1.2.1 Метод изотермического насыщения	15
1.2.2 Определение растворимости оксидов по фазовым диаграммам.....	15
1.3 Метод спектроскопии электрохимического импеданса для определения электропроводности расплавов.....	16
1.4 Гравиметрический метод определения плотности расплавов.....	21
1.5 Методы изучения состава и структуры сплавов и расплавов	23
1.5.1 Рентгенофазовый анализ	23
1.5.2 Элементный химический анализ	23
1.5.3 Раман спектроскопия	23
1.6 Методика приготовления криолитовых расплавов для физико- химических исследований.....	24
1.7 Составы криолитовых расплавов для физико-химических исследований	25
ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАЛИЕВОГО КРИОЛИТА, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ БОРА.....	26
2.1 Физико-химические свойства расплавов фторидных солей, содержащих KBF_4 и B_2O_3 (литературный обзор)	26
2.1.1 Влияние KBF_4 на физико-химические свойства фторидных расплавов.....	26
2.1.2 Влияние B_2O_3 на физико-химические свойства фторидных расплавов.....	27
2.2 Исследование термической устойчивости систем $[\text{KF}-\text{AlF}_3]-\text{KBF}_4$ и $[\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3]-\text{KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$	30
2.2.1 Рентгенофазовый анализ	30

2.2.2	Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия в комплексе с масспектрометрией.....	31
2.2.3	Химический анализ содержания бора в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ в процессе исследований методом термического анализа	36
2.3	Исследование температуры ликвидуса борсодержащих криолитовых расплавов $[\text{KF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$ и $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$	37
2.3.1	Влияние KBF_4 на температуру ликвидуса расплавов KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3	37
2.3.2	Влияние B_2O_3 на температуру ликвидуса расплавов KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3	39
2.4	Исследование растворимости Al_2O_3 в борсодержащих криолитовых расплавах $[\text{KF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$ и $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$	41
2.4.1	Влияние KBF_4 на растворимость Al_2O_3 в борсодержащих криолитовых расплавах KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3	41
2.4.2	Влияние B_2O_3 на растворимость Al_2O_3 в борсодержащих криолитовых расплавах KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3	43
2.5	Исследование электропроводности расплавов $[\text{KF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$ и $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$	46
2.5.1	Влияние KBF_4 на электропроводность расплавов KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3	46
2.5.2	Влияние B_2O_3 на электропроводность расплавов KF-AlF_3	48
2.6	Исследование плотности борсодержащих криолитовых расплавов $[\text{KF-AlF}_3]\text{-KBF}_4$	49
	Выводы по главе 2.....	51
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА БОРСОДЕРЖАЩИХ КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ		55
3.1	Современные представления о структуре расплавов, содержащих B_2O_3	55
3.2	Раман-спектроскопические исследования борсодержащих криолитов $[\text{KF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$ и $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$	57
3.3	Механизм взаимодействия B_2O_3 с криолитовыми расплавами.....	61
3.3.1	Взаимодействие с калиевым криолитом.....	61
3.3.2	Взаимодействие с калий-натриевым криолитом	64
	Выводы по главе 3.....	65
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ Al-B С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛЕГКОПЛАВКИХ КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ.....		67

4.1 Состав сплавов Al-B и методы их получения (литературный обзор).....	67
4.1.1 Фазовая диаграмма Al-B.....	67
4.1.2 Методы получения лигатурных сплавов Al-B	70
4.2 Исследование процесса получения сплавов Al-B методом алюмотермического восстановления KBF_4 и B_2O_3 в среде расплавов KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3	77
4.2.1. Выбор состава флюсов	77
4.2.2. Методика проведения алюмотермического восстановления	78
4.2.3 Результаты алюмотермического получения сплава Al-B	81
4.2.4 Структура сплавов Al-B, полученных алюмотермическим методом.....	84
Выводы по разделу 4.2.....	91
4.3 Электролитическое получение сплава Al-B в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	92
4.3.1 Методика проведения электролиза	92
4.3.2 Результаты электролитического получения сплава Al-B	94
4.3.3 Структура сплавов Al-B, полученных электролитическим восстановлением B_2O_3	97
Выводы по разделу 4.3.....	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	103

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Бор используется в производстве электротехнического алюминия в качестве рафинирующего компонента, а также как легирующая добавка в алюминиевые сплавы для улучшения их литейных и механических свойств и как модифицирующая добавка, способствующая измельчению зерна сплава. Бор вводится в алюминий в виде лигатуры Al-B. Производство лигатур Al-B осуществляет несколько предприятий в мире (ALEASTUR, Испания; AMG Aluminum, США-Канада и др.), и сведения о технологии ограничены. В России лигатуру Al-B в промышленных масштабах не производят, а небольшие частные компании не могут обеспечить потребительский спрос.

Основным способом задания бора в алюминий является алюмотермическое восстановление борсодержащих соединений (KBF_4), как прямым сплавлением компонентов, так и с использованием солевых флюсов. Прямое введение борсодержащих соединений в расплавленный алюминий при высоких температурах имеет ряд недостатков, включая низкий коэффициент извлечения бора, агломерацию боридных частиц в алюминии, образование сложных оксидов, загрязняющих реакционную смесь и т.д. На сегодняшний день алюмотермическая технология с применением традиционных хлоридных и хлоридно-фторидных солевых флюсов представляется наиболее энергоэффективной, поскольку не требует высоких энергозатрат на проведение электрохимических реакций восстановления бора из его соединений. Однако недостатком метода является сложность управления алюмотермической реакцией, приводящей при рабочих температурах процесса (900-950 °C) к высоким потерям бора вследствие побочной реакции термического разложения KBF_4 , а также необходимости переработки больших объемов отработанного флюса и утилизации вредных продуктов реакции [1].

В качестве источника бора при получении сплавов Al-B представляет интерес более дешевый и более обогащенный бором – B_2O_3 . Однако попытки

получить лигатурный сплав Al-B непосредственно в промышленном электролизере при температуре около 1000 °С были безуспешны вследствие нестабильности процесса и большого зашламливания ванны [2].

Таким образом, для масштабного получения лигатурных сплавов Al-B с воспроизводимыми характеристиками (содержание и распределение бора) необходим тщательный подбор оптимальных технологических режимов процесса. Состав солевого расплава, его физико-химические характеристики могут существенно изменить условия получения сплава Al-B как алюмотермическим, так и электролитическим восстановлением борсодержащих соединений KBF_4 и B_2O_3 , что повысит степень извлечения бора и эффективность процесса.

В качестве альтернативных солевых флюсов могут быть использованы фторидные расплавленные соли на основе калиевого криолита, которые имеют низкую температуру плавления, что положительно влияет на их покровные (защитные) свойства, являются хорошими растворителями оксида алюминия, что усиливает рафинирующую функцию, а значительные различия плотности металлического сплава и солевой части обеспечивают их хорошее разделение. Следует отметить, что в литературных источниках практически нет информации о влиянии добавок KBF_4 или B_2O_3 на физико-химические свойства легкоплавких криолитовых расплавов на основе калиевого криолита.

Степень разработанности темы исследования

За последнее десятилетие фундаментальные и прикладные исследования в области низкотемпературного способа получения алюминия, проводимые в ИТВЭ УрО РАН, доказали эффективность электролитов на основе легкоплавкого калиевого криолита ($\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) с криолитовым отношением (КО) в интервале 1,3-1,5 [3-11]. Выявлены закономерности изменений физико-химических свойств калиевых и смешанных калий-натрий-литиевых криолитов и предложены составы электролитов для получения алюминия при температурах 700-800 °С. Расплавленные фторидные соли на основе калиевого криолита могут быть использованы для получения алюминиевых сплавов как в качестве солевых

флюсов при металлотермическом восстановлении, так и в качестве электролитов при электролитическом восстановлении. Такие расплавы имеют температуру плавления, сравнимую по значению с температурой плавления традиционных флюсов, а также являются хорошими растворителями оксида алюминия. Однако введение в электролит соединений бора может привести к значительному изменению его физико-химических свойств, что, несомненно, отразится на технологических параметрах получения сплавов.

Цель работы

Разработка научных основ электролитического и алюмотермического способов получения сплавов Al-B с использованием солевых расплавов на основе легкоплавкого калиевого криолита с борсодержащими добавками KBF_4 и B_2O_3 .

Задачи исследования:

1. Исследовать термическую устойчивость легкоплавких криолитовых систем KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 , содержащих добавки KBF_4 и B_2O_3 .
2. Измерить температуру ликвидуса борсодержащих криолитовых расплавов $[\text{KF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$ и $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$ с криолитовым отношением (КО) 1,3-1,5.
3. Исследовать растворимость Al_2O_3 в борсодержащих криолитовых расплавах $[\text{KF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$ и $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$ с КО 1,3-1,5 в интервале температур 600-850 °С.
4. Определить электропроводность криолитовых расплавов $[\text{KF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$ и $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$ с КО 1,3-1,5 в интервале температур 800-850 °С.
5. Определить плотность криолитовых расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ с КО 1,3 в интервале температур 700-800 °С.
6. Выяснить механизм взаимодействия KBF_4 и B_2O_3 с расплавами на основе легкоплавкого калиевого криолита.
7. Провести лабораторные испытания и определить условия получения

сплавов Al-B алюмотермическим восстановлением борсодержащих добавок (KBF_4 и B_2O_3) с использованием флюсов на основе легкоплавкого калиевого криолита.

8. Провести лабораторные испытания и выяснить оптимальные параметры получения сплавов Al-B электролизом расплавов на основе легкоплавкого калиевого криолита, содержащих B_2O_3 .

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Установлены закономерности изменения физико-химических свойств (температура ликвидуса, термическая устойчивость, электропроводность, плотность, растворимость Al_2O_3) расплавов на основе легкоплавкого калиевого криолита, содержащих KBF_4 и B_2O_3 , в зависимости от состава и температуры.
2. Предложен двух-стадийный механизм взаимодействия B_2O_3 с легкоплавкими расплавами калиевого криолита с образованием на первой стадии KBF_4 и Al_2O_3 и на последующей – фтороксиборатов калия.

Практическая значимость работы

1. Выявлены составы калиевого криолита, обладающие хорошей растворимостью как B_2O_3 , так и Al_2O_3 в интервале температур 600-750 °С, которые рекомендованы для электролитического получения сплавов Al-B.
2. Определены термически стойкие (при температурах до 800 °С) составы солевых флюсов на основе легкоплавкого калиевого криолита, содержащие до 15 мол. % KBF_4 , обладающие улучшенными, по сравнению с традиционными, покровной (защитной) и рафинирующей функциями и пониженной плотностью.
3. Установлены режимы и условия получения лигатурных сплавов Al-B с содержанием бора 1-2 мас.% алюмотермическим восстановлением KBF_4 с использованием расплавленного флюса на основе легкоплавкого калиевого криолита при температуре 700-800 °С.

4. Показана принципиальная возможность получения сплавов Al-B с высоким содержанием бора (до 7,5 мас.%) электролизом расплавов KF-AlF₃-B₂O₃ при температуре 700 °С, при этом процесс сопровождается непрерывной регенерацией электролита. Определены оптимальные технологические параметры и условия.

Методология и методы исследования

Для исследования физико-химических свойств криолитовых расплавов использовали современные методы и оборудование: спектроскопию электрохимического импеданса (импедансметр Zahner IM6E), гравиметрический метод определения плотности (установка УТГМ-1 с электронными аналитическими весами Mettler AT20), термогравиметрию и дифференциальную сканирующую калориметрию в комплексе с масспектрометрией (станция термического анализа STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH) и масспектрометр QMS 403 CAëolos (NETZSCH)).

Для измерения температур кристаллизации методом термического анализа по кривым охлаждения использовали модифицированную установку, позволяющую проводить измерения одновременно двумя термопарами.

Структуру исследуемых систем анализировали методами Раман спектроскопии (Рамановский микроскоп-спектрометр U 1000), сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микрорентгенофазового анализа (SEM-EDX) (сканирующий электронный микроскоп JMS-5900LV с микроанализатором INCA Energy 200 и энергодисперсионный микроанализатор INCA Wave 250 (JEOL, UK)).

Концентрацию компонентов электролита и сплава определяли методом индуктивно-связанной плазмы (ICP) (оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo) и анализатором кислорода (ONH836 LECO).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального определения температуры ликвидуса и солидуса, электропроводности, плотности, растворимости Al_2O_3 в расплавах $[KF-AlF_3]-KBF_4$, $[KF-NaF-AlF_3]-KBF_4$, $[KF-AlF_3]-B_2O_3$ и $[KF-NaF-AlF_3]-B_2O_3$ в зависимости от состава и температуры.
2. Результаты изучения взаимодействия B_2O_3 с легкоплавкими криолитовыми расплавами $KF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3$.
3. Способ электролитического получения сплавов Al-B с высоким содержанием бора в расплавах $[KF-AlF_3]-B_2O_3$ при 700 °С.
4. Способ алюмотермического получения сплавов Al-B в легкоплавких криолитовых расплавах $[KF-AlF_3]-KBF_4$ и $[KF-NaF-AlF_3]-KBF_4$ в интервале температур 700-850 °С.

Личный вклад автора

Формирование цели исследования, участие в постановке задач и непосредственное проведение исследований, анализ и обобщение полученных результатов, подготовка научных публикаций.

Достоверность результатов обеспечивается использованием сертифицированного оборудования, современных средств проведения исследований, применением достоверных и аттестованных методик выполнения измерений. Подтверждается согласованностью данных эксперимента и научных выводов, воспроизводимостью результатов лабораторных испытаний.

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, СОСТАВА И СТРУКТУРЫ БОРСОДЕРЖАЩИХ КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ

Наиболее важными физико-химические свойствами расплавленных солей с точки зрения их использования в технологии получения алюминиевых сплавов являются:

- температура ликвидуса, определяющая как рабочие температуры процесса при электролизе, так и покровные (защитные) свойства солевого флюса при алюминотермии;
- растворимость соединений легирующих компонентов и оксида алюминия, от которой зависит производительность и эффективность процесса получения сплава, а также рафинирующее действие солевого флюса;
- электропроводность, определяющая энергетические затраты;
- плотность расплавленной соли, обеспечивающая хорошее разделение жидкого металлического сплава и солевой части.

1.1 Методы определения температуры ликвидуса

1.1.1 Термический анализ по кривым охлаждения

Для измерения температуры ликвидуса исследуемых криолитовых расплавов использовали метод термического анализа (ТА), который заключается в регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ, в процессе медленного охлаждения. Смесь расплавленных солей представляет собой сложный многокомпонентный расплав. Каждый компонент кристаллизуется при определенной температуре. При охлаждении смеси расплавленных солей сначала происходит кристаллизация более тугоплавкого компонента, а затем кристаллизуются компоненты с более низкой температурой

плавления (кристаллизации). При значительном выделении энергии кристаллизации наблюдается изгиб (уменьшение скорости остывания) на кривой охлаждения расплава, соответствующий началу выделения тепла. Кривые охлаждения в координатах «температура-время» автоматически записываются.

Схема экспериментальной ячейки для определения температуры ликвидуса показана на Рисунке 1.1. Тигель из стеклоуглерода с исследуемой солью помещали в герметично закрытую кварцевую пробирку. В пробке были сделаны отверстия для двух Pt/Pt-Rh-термопар. Особенностью этой методики является то, что для повышения точности измерения проводили с помощью двух термопар, погруженных в расплав на разную глубину.

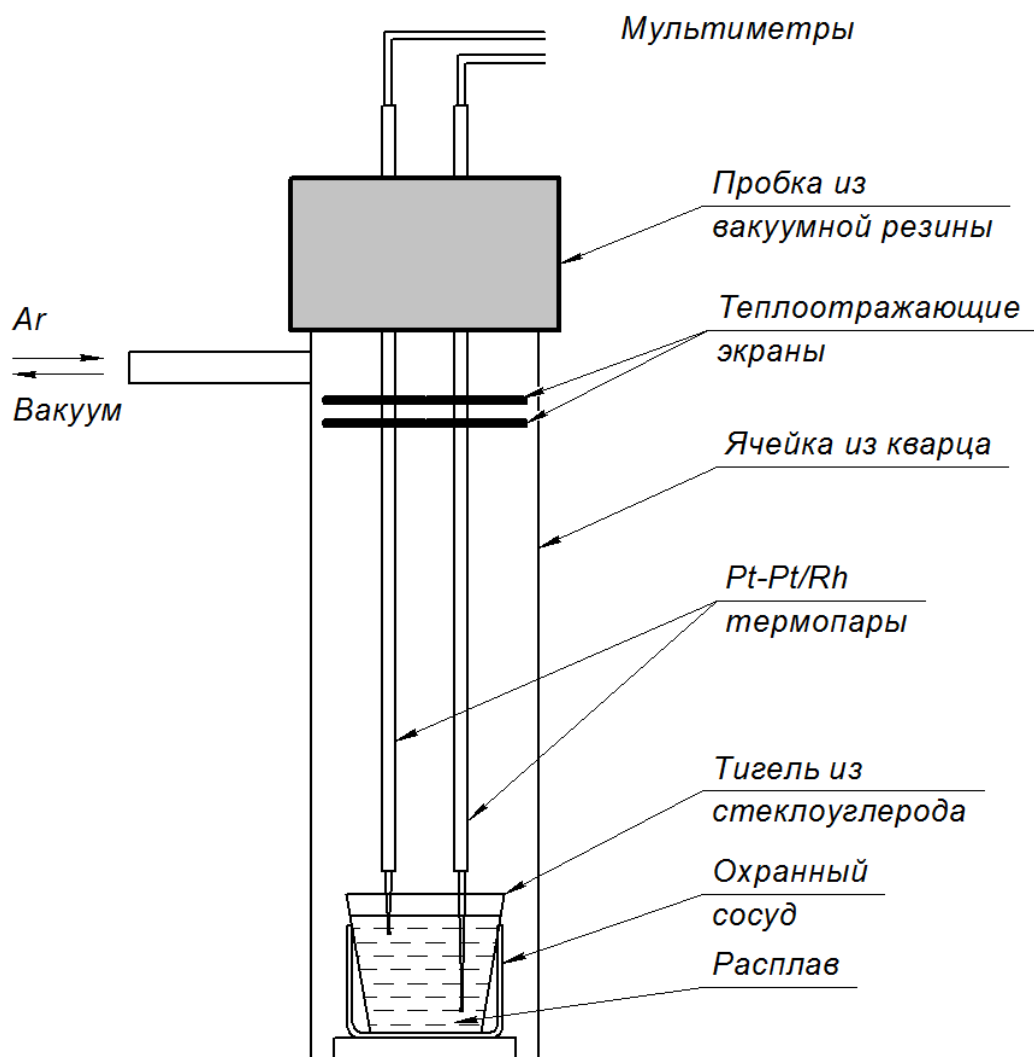


Рисунок 1.1 - Схема установки для определения температуры ликвидуса криолитовых расплавов

Пробирку устанавливали в печь с силистовыми нагревателями, температуру которой контролировали микропроцессорным терморегулятором ВАРТА ТП-403. Измерения проводили в инертной атмосфере (Ar). Перед началом эксперимента ячейку вакуумировали, затем подавали сухой аргон через кварцевую трубку, также вмонтированную в пробку ячейки. Эту же трубку использовали для подгрузки добавок (B_2O_3 , KBF_4 , Al_2O_3) в исследуемый расплав в потоке инертного газа [4]. Ячейку выдерживали при температуре 820-830 °С в течение 1 ч и начинали охлаждение. Скорость охлаждения составляла в среднем 3 °/мин. Температуру регистрировали с помощью универсального цифрового мультиметра АРРА 109N с частотой 1 измерение в секунду. Прибор позволяет записывать данные в собственную буферную память. Запись продолжается в течение всего эксперимента, по окончании которого можно сохранить полученные результаты на персональный компьютер.

В качестве примера на рисунке 1.2 приведены кривые охлаждения, полученные в расплаве $KF-AlF_3-KBF_4$ (2 мол.%) с $KO=1,5$.

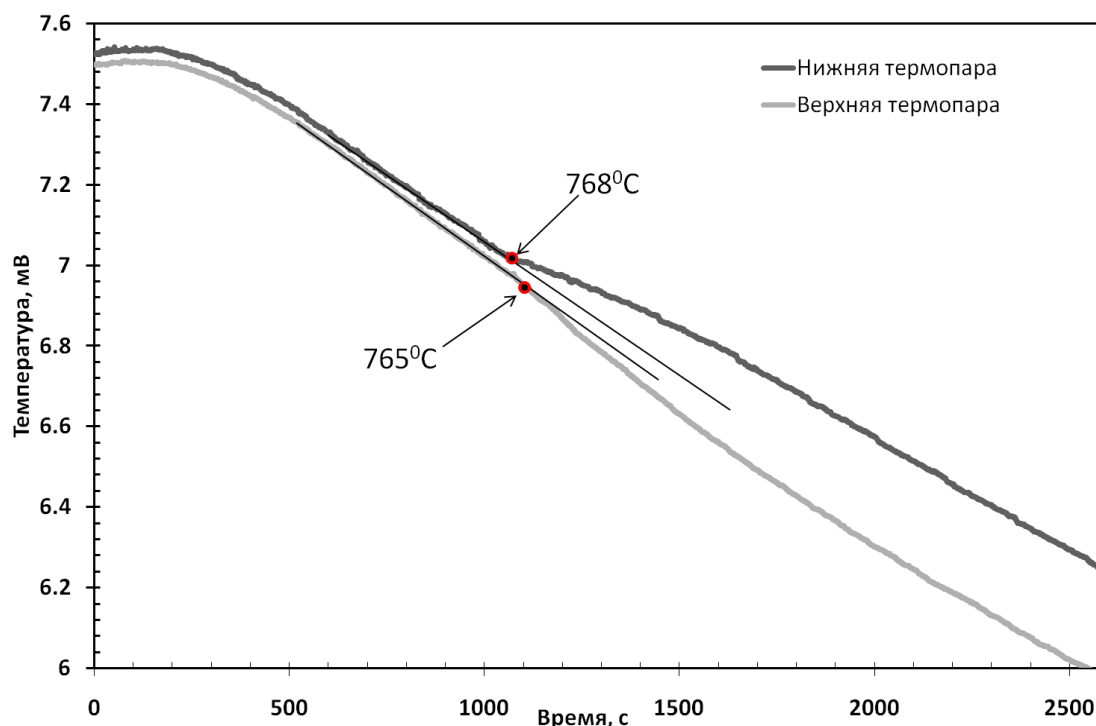


Рисунок 1.2 - Кривые охлаждения расплава $[KF-AlF_3]+KBF_4$ (2 мол.%) ($KO=1,5$), зарегистрированные с помощью двух термопар (метод ТА)

Из рисунка 1.2 следует, что температуры ликвидуса, зафиксированные с помощью двух термопар, различаются на 3 градуса. Во всех экспериментах разница в величинах температур ликвидуса обеих термопар не превышала 5 градусов. Следует отметить, что погрешность определения температуры методом ТА с использованием такого же оборудования, рассчитанная в соответствии с ГОСТ Р 50.2.038-2004. в работе [4], составляет $\pm 5^\circ$.

1.1.2 Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия в комплексе с масспектрометрией

Для детального анализа поведения исследуемых расплавов при нагревании, использовали комплекс термического анализа, состоящий из станции термического анализа STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH) и масспектрометра QMS 403 CAëolos (NETZSCH). Это позволяло синхронно фиксировать изменение массы образца и кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а также определять ионный состав газовой фазы.

Образцы помещали в тигли из нитрида бора ($d = 5$ мм). Измерения проводили в интервале температур от 35 до 780-800 °С ($\approx T_{пл} + 150$ °С) со скоростью нагрева 10 °С/мин. Измерительная ячейка с образцом продувалась аргоном со скоростью 20 мл/мин. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

1.2 Методы определения растворимости оксидов бора и алюминия

Известные методы определения растворимости и скорости растворения оксида алюминия в криолит-глинозёмных расплавах подробно описаны в ряде работ [12-15]. Для исследований растворимости оксида алюминия в криолитовых расплавах при температурах около 1000 °С наиболее часто используют метод визуального наблюдения, поскольку при освещении направленным светом расплава хорошо заметно появление первых кристалликов оксида.

В настоящей работе растворимость оксидов бора и алюминия в легкоплавких расплавах на основе калиевого криолита определяли по полученным методом ТА фазовым диаграммам и методом изотермического насыщения. Методом ТА проводили исследования при охлаждении от 800 °С до температур на 10-20 градусов ниже температуры солидуса. Метод изотермического насыщения использовали при исследовании растворимости оксидов в расплавах при температурах выше 800 °С, то есть при температурах, превышающих начало охлаждения по методу ТА.

1.2.1 Метод изотермического насыщения

Метод изотермического насыщения заключается в том, что в исследуемый расплав добавляют оксид, выдерживают при определенной температуре, после чего берут пробы расплава на химический элементный анализ. Время выдержки подбирают таким образом, чтобы оксид растворился, а в случае неполного растворения – произошла его седиментация.

1.2.2 Определение растворимости оксидов по фазовым диаграммам

Построение квазибинарной фазовой диаграммы «криолит»-«оксид» проводили по значениям температур ликвидуса и солидуса, полученным методом ТА и величинам растворимости, определенным изотермическим насыщением. Как правило, фазовые диаграммы таких квазибинарных систем имеют вид диаграммы с простой эвтектикой. Левая нисходящая ветвь ликвидуса соответствует температуре первичной кристаллизации расплавленного криолита. Правая восходящая ветвь линии ликвидуса определяется температурой кристаллизации оксида и соответствует величинам его растворимости в расплавленной соли при определенной температуре.

1.3 Метод спектроскопии электрохимического импеданса для определения электропроводности расплавов

Современным и точным методом измерения электропроводности является метод спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) [16-18]. Метод СЭИ основан на регистрации импеданса электрохимической системы в зависимости от частоты переменного тока малой амплитуды.

Импеданс определяли, как общее комплексное сопротивление системы протеканию переменного тока (АС) на заданной частоте. К системе прикладывали переменное напряжение, изменяющееся по гармоническому закону и имеющее малую амплитуду, при этом через систему проходит ток синусоидальной формы. Импеданс (Z) состоит из действительной части (омическое сопротивление, R , определяющее искомое сопротивление среды) и мнимой, реактивной части (X), определяющей процессы, протекающие на электродах. В прямоугольной системе координат импеданс можно выразить уравнением:

$$Z = R + iX \quad (1.1)$$

В полярных координатах импеданс выражается в виде зависимости величины $|Z|$ от фазового угла φ . Для индивидуальных сопротивлений R (Ом) отклик на приложенное напряжение (E) подчиняется закону Ома, который записывается как

$$I = E/R \quad (1.2),$$

где I – сила тока (А). Это означает, что фазовый угол φ обращается в ноль. Полное комплексное сопротивление (импеданс) ячейки можно записать также следующим образом:

$$Z = Z' - jZ'' \quad (1.3)$$

где Z' - активная (действительная), Z'' - реактивная (мнимая) составляющие

импеданса, j определяет «сдвиг фазы» $j\phi$. Графическая зависимость $Z(\omega)$ (ω - угловая частота) в координатах Z' , Z'' (координаты Найквиста) называется годографом импеданса, или его спектром. Типичный вид годографа, полученный в расплавленном калиевом криолите KF-AlF₃ (KO=1,3), приведен на рисунке 1.3.

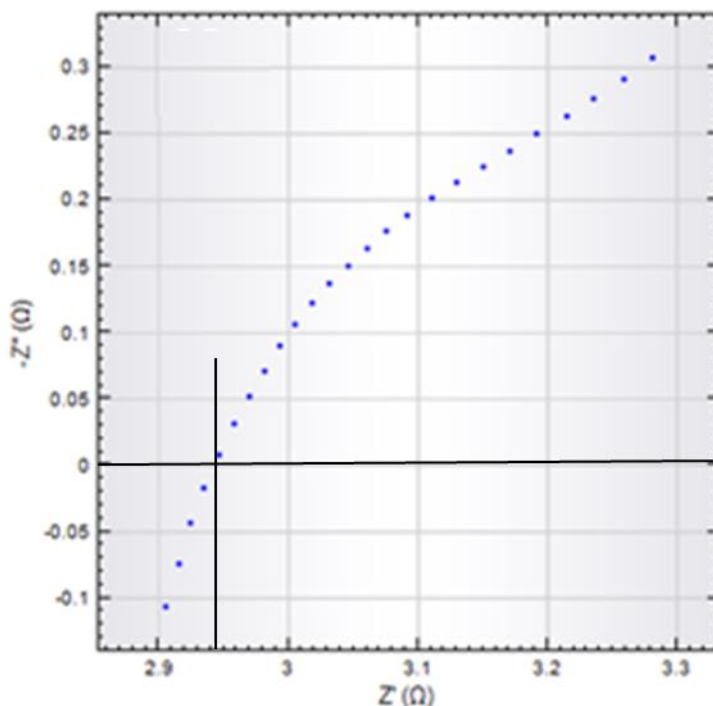


Рисунок 1.3 – Годограф, полученный в расплаве KF-AlF₃ (KO=1,3) при 815 °С

Сопротивление расплава определяли из годографа: по значению активной части импеданса в точке пересечения кривой с осью абсцисс ($Z''=0$). Электропроводность (κ) рассчитывали по формуле:

$$\kappa = K/R \quad (1.4),$$

где K – константа ячейки ($\text{м}^{-1} \cdot 10^{-2}$), а R - омическое сопротивление образца (Ом).

Для измерений электропроводности образцов расплавов на основе калиевого криолита использовали электрохимическую ячейку с двумя параллельными электродами.

Основной методической особенностью измерения является то, что

электроды жестко закрепляли с помощью планки, изготовленной из нитрида бора. В противном случае, межэлектродное расстояние может изменяться во время измерений вследствие температурного расширения и отсутствия необходимой жесткости крепления параллельных электродов при температуре порядка 1000 °С. Изменение межэлектродного расстояния, а значит и сопротивления электролита между электродами, вносит погрешность в определение электропроводности. Площадь погружения электродов должна быть постоянной во всех экспериментах. В качестве электродов использовали молибденовую проволоку диаметром $1,5 \cdot 10^{-3}$ м.

Схема измерительной ячейки показана на рисунке 1.4.

Пробирку с тиглем, содержащим исследуемую соль (40-60 г), помещали в печь, вакуумировали, заполняли инертным газом (аргоном) и нагревали до заданной температуры. После того, как электролит плавился, в него погружали термопару (Pt-Pt/Rh) и электроды на глубину $1 \cdot 10^{-3}$ м. Затем проводили измерения импеданса с помощью прибора Zahner elektrik IM6E в интервале частот переменного тока от 1 до 10^5 Гц с амплитудой напряжения переменного тока $5 \cdot 10^{-3}$ В. Измерение импеданса проводили по три раза при каждом значении температуры. К алундовой трубке-газоподводу крепили устройство для загрузки добавки, которая поступала в расплавленный электролит в потоке инертного газа. После каждой добавки фиксировали изменение сопротивления электролита. В течение всего эксперимента положение электродов не менялось.

Экспериментально определяемая величина сопротивления электролита зависит от многих факторов, в том числе от геометрии измерительной ячейки, размера и формы электродов, расстояния между электродами и т.д. Параметр, характеризующий отношение расстояния между электродами к площади их поверхности, определяется экспериментально и называется константой электрохимической ячейки (K).

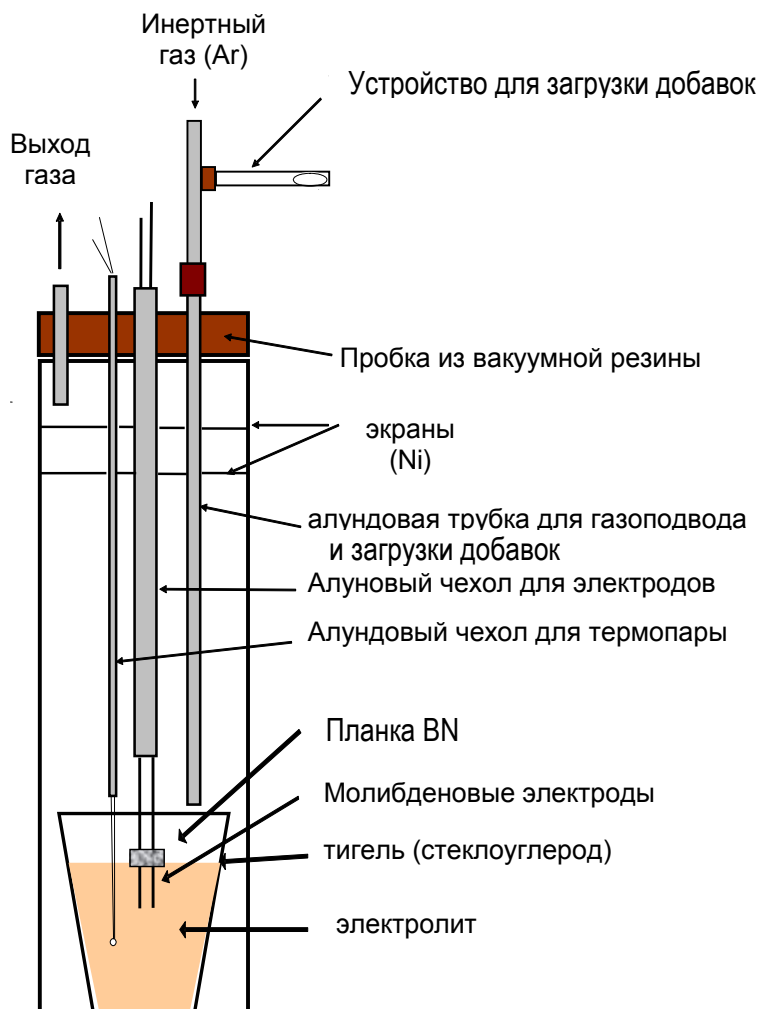


Рисунок 1.4 - Схема ячейки с параллельными электродами для измерения электропроводности

Константу экспериментальной ячейки с параллельными электродами, предназначенную для измерения электропроводности, определяли по справочным значениям электропроводности стандартного расплава с известной электропроводностью в интервале температур, близком к температурам исследований.

Константу ячейки рассчитывали по уравнению:

$$K = \kappa^* \cdot R^* \quad (1.5),$$

где κ^* – справочная величина электропроводности стандартного расплава, R^* – измеренное омическое сопротивление стандартного расплава.

В качестве стандартного расплава с известной электропроводностью выбирали расплавленный калиевый криолит KF-AlF_3 или калий-натриевый криолит KF-NaF-AlF_3 с $\text{KO}=1,3$ или $1,5$ [19].

Как правило, зависимость константы ячейки от температуры в температурном интервале, не превышающем $100\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$, описывается линейным уравнением, вида:

$$K = A + B \cdot t \quad (1.6),$$

где A и B – экспериментально определяемые величины, t – температура ($^\circ\text{C}$).

В качестве примера на рисунке 1.5 приведена зависимость константы ячейки с параллельными электродами от температуры, полученная в стандартном электролите KF-AlF_3 с $\text{KO}=1,3$.

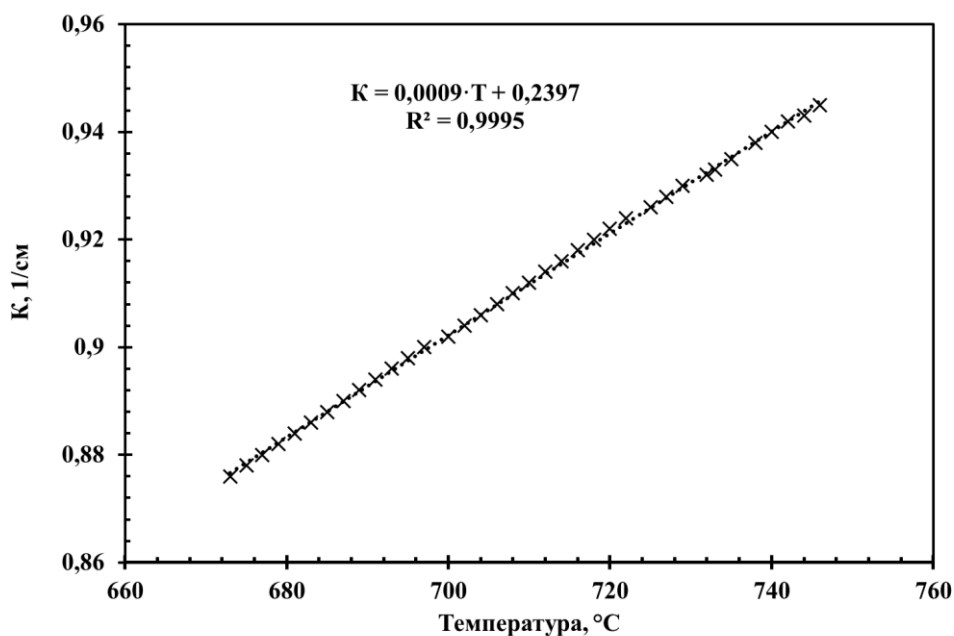


Рисунок 1.5 – Зависимость константы ячейки с параллельными электродами от температуры (стандартный электролит KF-AlF_3 с $\text{KO}=1,3$)

Температурную зависимость константы ячейки учитывали при расчете электропроводности расплавленной смеси.

Погрешность измерений электропроводности криолитовых расплавов методом спектроскопии электрохимического импеданса в ячейке с параллельными электродами с использованием аналогичного измерительного оборудования была рассчитана в соответствии с ГОСТ Р 50.2.038-2004 в работе [4], она составляет 8 %.

1.4 Гравиметрический метод определения плотности расплавов

Плотность расплавленных солей измеряли гравиметрическим методом (метод Архимеда), который заключается в мониторинге изменения веса платинового груза сферической формы, опускаемого в расплавленную соль.

Схема измерительной ячейки представлена на рисунке 1.6.

Ячейка представляла собой кварцевую пробирку, закрытую пробкой из вакуумной резины, которая была соединена с пространством электронных весов “Mettler AT20”. Платиновый груз подвешивали на платиновую проволоку, длиной около 0,6 м и диаметром 0,5 мм, соединенную с электронными весами. Погружение в расплав и извлечение из расплава платинового груза производили при помощи подъемника. На этом же подъемнике была установлена печь. Все измерения проводили в атмосфере аргона, который с постоянной скоростью продувался через ячейку. При этом поток инертного газа препятствовал интенсивному оседанию паров соли на тонкой нити подвеса. Платиновый сферический груз последовательно взвешивали в газовой атмосфере, а затем в исследуемой расплавленной соли. Разность масс груза в газовой атмосфере и в расплаве, отнесенная к объему груза, позволяет найти плотность расплавленной соли по уравнению

$$\rho = \frac{(m_1 - m_2)}{V}, \quad (1.7)$$

где ρ – плотность расплава, (кг/м³), m_1 – масса непогруженного груза, (г), m_2 – масса погруженного груза, (кг), V – объем груза, (м³).

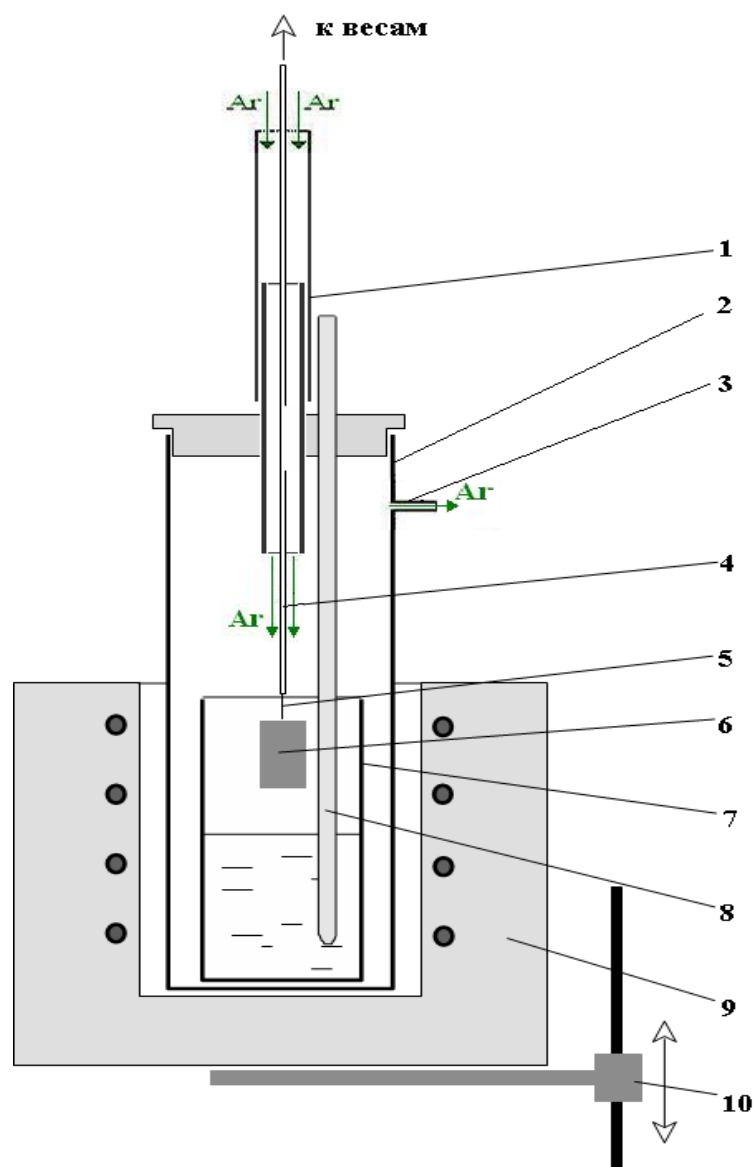


Рисунок 1.6 – Схема установки для измерения плотности расплавленных солей:

- 1 - шлюз; 2 - кварцевая пробирка; 3 - патрубок для отвода газа;
- 4 - алундовая трубка; 5 – проволока Pt-Rh; 6 – сферический груз Pt;
- 7 - контейнер для расплава; 8 - термопара в чехле; 9 - печь; 10 – подъемник

Предварительно платиновый груз калибровали по расплавам эвтектики FLiNaK с известной плотностью [20].

Величина погрешности при измерении плотности расплавленных солей гравиметрическим методом, рассчитанная в соответствии с требованиями ГОСТ Р 50.2.038-2004, не превышала 5% [21].

1.5 Методы изучения состава и структуры сплавов и расплавов

1.5.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) закаленных плавов проводили при помощи автоматического рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC. Пробы для РФА отбирали намораживанием расплавленной соли на холодный стеклоуглеродный стержень.

1.5.2 Элементный химический анализ

Элементный химический анализ исследуемых систем проводили при помощи оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo.

Пробы для элементного анализа отбирали в течение или в конце физико-химических исследований с помощью танталовой ложечки. Водные растворы образцов закаленного криолитового расплава готовили по методике, разработанной в работе [3].

1.5.3 Раман спектроскопия

Раман спектроскопия регистрирует колебательные спектры комбинационного рассеяния, возникающие в молекулах при смещении ядер от положения равновесия при облучении вещества монохроматическим светом. Рассеянный свет отличается от исходного излучения на величину, соответствующую частоте нормальных колебаний молекулы, что является индивидуальной характеристикой молекулы [22, 23].

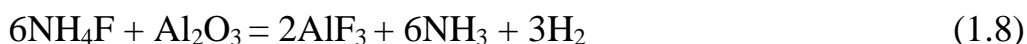
Раман спектроскопию проводили при помощи Рамановского микроскоп-спектрометра U 1000. Микроскоп позволяет регистрировать спектры КР для объектов размером менее 1 мкм и обладает абсолютной чувствительностью до 10^{-15} кг.

Образцы для исследования готовили путем закалки, выливая расплав тонким слоем в массивную стальную изложницу.

1.6 Методика приготовления криолитовых расплавов для физико-химических исследований

Расплавленные смеси для физико-химических исследований готовили из индивидуальных веществ AlF_3 (хч), NaF (осч), KBF_4 (осч), B_2O_3 (осч) и $\text{KF}\cdot\text{HF}$ (хч) (ВЕКТОН).

Фторид алюминия очищали от кислородсодержащих примесей, основной из которых является оксид алюминия, фторидом аммония. Очистку производили в тигле из стеклоуглерода. Часть NH_4F насыпали на дно тигля (10 % от массы AlF_3), другую часть смешивали со фторидом алюминия в соотношении 12 г NH_4F на 100 г AlF_3 . Смесь нагревали до 450-500 °С и выдерживали при этой температуре около 6 часов. При этом происходит следующая реакция:



Очищенный AlF_3 использовали для приготовления криолитов калия и натрия.

Калиевый криолит $\text{KF}\text{-}\text{AlF}_3$ с заданным КО получали сплавлением очищенного фторида алюминия с кислым фторидом калия. Массу $\text{KF}\cdot\text{HF}$ определяли, исходя из мольного соотношения $\text{KF}:\text{HF}=1:1$ в исходной соли. Затем добавляли фторид алюминия, перемешивали. Смесь помещали в тигель из стеклоуглерода и нагревали, поднимая температуру до 750 °С в течение трех часов. В течение этого времени из расплава частично удаляется HF вследствие термического разложения $\text{KF}\cdot\text{HF}$. Затем расплав выдерживали при 750 °С в течение 3-4 часов до полного удаления HF . Готовый электролит проверяли на отсутствие HF путем определения рН водного раствора проб электролита.

Натриевый криолит $\text{NaF}\text{-}\text{AlF}_3$ с заданным КО готовили сплавлением солей

AlF_3 и NaF в соответствующих количествах.

Натриево-калиевый криолит KF-NaF-AlF_3 готовили сплавлением криолитов NaF-AlF_3 и KF-AlF_3 с одинаковым КО.

KBF_4 (хч) (ВЕКТОН) использовали в опытах без дополнительной очистки.

B_2O_3 (осч) (ВЕКТОН) переплавляли в платиновом тигле в течение 1 часа при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$. Остывший плав хранили в эксикаторе.

1.7 Составы криолитовых расплавов для физико-химических исследований

Составы криолитовых расплавов для исследования влияния борсодержащих добавок на физико-химические свойства были выбраны на основании рекомендованных в работах [3-11] электролитов для проведения низкотемпературного электролиза алюминия. Состав исследуемых электролитов приведен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Состав криолитовых расплавов для исследования влияния добавок KBF_4 и B_2O_3 на физико-химические свойства

Состав	КО	KF		NaF		AlF_3		Растворимость Al_2O_3 при $800\text{ }^\circ\text{C}$		$T_{\text{лик}},\text{ }^\circ\text{C}$
		Мол.%	Мас.%	Мол.%	Мас.%	Мол.%	Мас.%	Мол.%	Мас.%	
KF- AlF_3	1,3	56,5	47,8	-	-	43,5	52,2	4,76	6,85	620
	1,4	58,3	49,6	-	-	41,7	50,4	5,24	7,59	672
	1,5	60,0	51,4	-	-	40,0	48,6	5,76	8,35	727
KF-NaF- AlF_3	1,3	40,5	35,7	16,0	10,0	43,5	54,3	2,83	4,40	717
	1,5	44,2	39,4	15,8	10,0	40,0	50,6	4,47	6,75	773

Криолитовое отношение (КО) рассчитывали по формуле:

$$КО = \frac{[KF] + [NaF]}{[AlF_3]}, \quad (1.9)$$

где $[KF]$ и $[NaF]$ – мольные концентраций фторидов щелочных металлов, $[AlF_3]$ – мольная концентрация фторида алюминия

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАЛИЕВОГО КРИОЛИТА, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ БОРА

2.1 Физико-химические свойства расплавов фторидных солей, содержащих KBF_4 и V_2O_3 (литературный обзор)

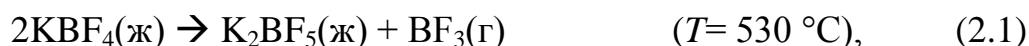
2.1.1 Влияние KBF_4 на физико-химические свойства фторидных расплавов

Данных о физико-химических свойствах криолитовых расплавов NaF-AlF_3 и KF-AlF_3 , содержащих тетрафторборат калия KBF_4 , в литературе не найдено.

Влияние KBF_4 на свойства расплавленных систем наиболее тщательно изучено на примере фторидов щелочных металлов и их смесей [20, 24-31].

При исследовании поведения KBF_4 в расплавленных солях главным вопросом остается его термическая устойчивость при высоких температурах. В работе [20] на основании рентгенофазового анализа закаленных образцов системы FLiNaK-KBF_4 сделан вывод об отсутствии в расплавленной смеси фторидов щелочных металлов (LiF , NaF , KF) и KBF_4 новых бинарных соединений. Однако была замечена потеря веса образцов во время физико-химических исследований, что объясняется возможной реакцией термического разложения KBF_4 с образованием газообразного VF_3 . Отмечается, что тетрафторбориды лития и натрия LiBF_4 и NaBF_4 термически менее устойчивы, чем KBF_4 , и разлагаются уже при $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Тем не менее, в монографии [30] указывается на то, что термическая диссоциация KBF_4 начинается уже при температуре плавления ($530\text{ }^\circ\text{C}$) и протекает в соответствии со следующими уравнениями реакций:



Фазовые диаграммы двойных систем NaF-KBF₄ и KF-KBF₄ известны [32]. Они представляют собой системы с простой эвтектикой.

Плотность расплавов FLiNaK-KBF₄-V₂O₃ изучали в работе [20]. Оказалось, что при добавлении KBF₄ (до 20 мол.%) в расплав FLiNaK плотность практически не меняется. Так, если плотность расплава без борсодержащих добавок при 750 °C составляет $1,941 \cdot 10^3$ кг/м³, то при добавлении 5, 10 и 20 мол. % тетрафторбората калия плотность составила $1,935 \cdot 10^3$ кг/м³, $1,937 \cdot 10^3$ кг/м³ и $1,927 \cdot 10^3$ кг/м³, соответственно.

2.1.2 Влияние V₂O₃ на физико-химические свойства фторидных расплавов

Взаимодействие V₂O₃ с фторидами щелочных металлов хорошо изучено словацкими учеными в связи с задачей получения TiB₂ электрохимическим синтезом [24-29]. Они определили [27], что система V₂O₃-LiF имеет область несмешиваемости в интервале 5-23 мол.% V₂O₃. При более низких концентрациях (до 5 мол.%) V₂O₃ взаимодействует с расплавом LiF с образованием LiVO₂ и VF₃ (или LiBF₄), а при более высоких концентрациях V₂O₃ – образуется Li₂V₄O₇.

Известна фазовая диаграмма тройной системы LiF-NaF-V₂O₃ [28]. Соединений в этой системе не найдено. В области кристаллизации LiF существует зона несмешиваемости жидкостей при концентрациях KF до 12 мол.%.

Механизм растворения V₂O₃ в расплавах LiF, NaF и KF и ионную структуру расплавов исследовал Maкута [29] методами криоскопии и рентгеновского анализа. Было обнаружено, что в системах V₂O₃-LiF и V₂O₃-NaF существуют ионы Li⁺ или Na⁺, VO₂⁻, V₄O₇⁻, и летучий VF₃. Однако в системе V₂O₃-KF вместо VF₃ образуется KBF₄, а также K₂V₄O₇ и KVO₂.

Влияние V₂O₃ на плотность расплавов LiF и KF исследовано в работе [26]. Введение V₂O₃ в LiF приводит к увеличению плотности расплава, в то время, как добавки V₂O₃ в расплавленный KF уменьшают плотность. Это объясняется различными реакциями, протекающими при взаимодействии V₂O₃ с фторидами лития и калия. При добавлении V₂O₃ в расплав LiF образуются метаборат лития и

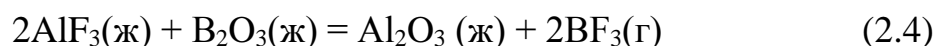
летучий BF_3 . В результате взаимодействия B_2O_3 и KF образуется полимеризованный KBF_4 , и, как следствие, увеличивается мольный объем и уменьшается плотность.

Фазовые равновесия в тройных системах $\text{NaF-NaBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-KBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ изучали авторы статьи [33]. Обе системы представляют собой простые эвтектики. В более поздней работе [34] было найдено, что в системе $\text{NaF-NaBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ при низких концентрациях оксида образуется соединение $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$, а в смесях, содержащих до 33,3 мол.% B_2O_3 – соединение $\text{Na}_2\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_5$. Авторы [28] исследовали сечение $\text{KF-B}_3\text{O}_3\text{F}_3$ (до 60 мол.% $\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_3$) в системе $\text{KF-KBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3$. Было найдено тройное соединение $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$, конгруэнтно плавящееся при 560 °С.

Взаимодействие B_2O_3 с натриевым криолитом изучал Беляев [30], который обнаружил неограниченную растворимость оксида бора в криолите при температурах около 1000 °С. Реакция растворения была представлена следующим образом:



Поведение B_2O_3 в натриевом криолите изучали авторы [31]. Указывается на то, что оксид бора, добавленный в натриевый криолит, собирается на его поверхности из-за большой разности в величинах плотности и взаимодействует с компонентами расплава с образованием летучего BF_3 по реакции:



Величины плотности натриевого криолита, оксидов бора и алюминия при 1000 °С приведены в Таблице 2.1.

Авторы [35] отмечают, что B_2O_3 взаимодействует с Na_3AlF_6 и еще более активно - с AlF_3 . Доля потерь B_2O_3 в виде BF_3 растет с уменьшением криолитового отношения. Зависимость потери массы разных смесей от времени выдержки при 900 °С показана на рисунке 2.1. Особенно бурно проходит реакция с калиевым

криолитом состава $KAlF_4$ – продуктом взаимодействия KBF_4 и Al .

Таблица 2.1. Плотность и поверхностное натяжение некоторых веществ при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [31]

Расплав	Плотность, $\text{кг/м}^3 \cdot 10^3$	Поверхностное натяжение, $\text{Н/м} \cdot 10^2$
B_2O_3 (ж)	1,518	830
Al_2O_3 (ж)	3,03	10000
Na_3AlF_6 (ж)	2,095	1360

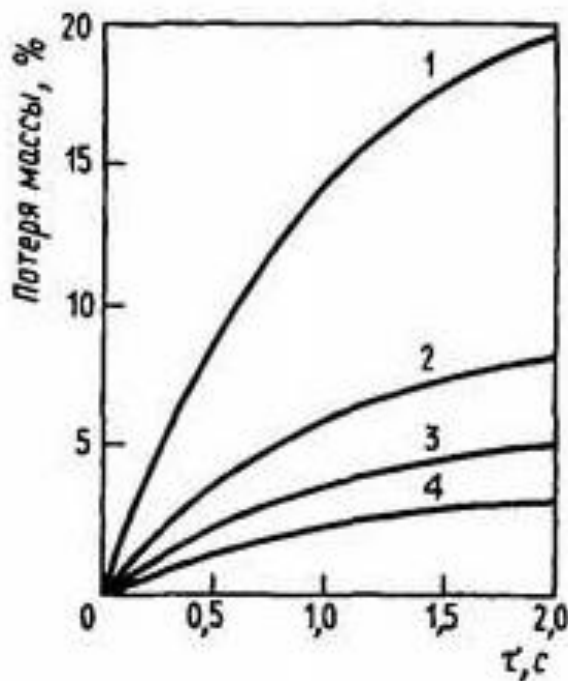


Рисунок 2.1 - Зависимость потери массы разных смесей от времени выдержки при $900\text{ }^\circ\text{C}$ [35]: 1) $70KAlF_4 + 30 B_2O_3$; 2) $63 Na_3AlF_6 + 37B_2O_3$; 3) $33KCl + 33 AlF_3 + 34 B_2O_3$; 4) $70 Na_3AlF_6 + 30Na_2B_4O_7$

Тем не менее, в работе [36] показано, что если B_2O_3 добавлять в криолит в смеси с Al_2O_3 , то потеря массы электролита значительно уменьшается вследствие образования комплексных соединений $nAl_2O_3 \cdot mB_2O_3$, наличие которых в остывших образцах подтверждено методом рентгенофазового анализа.

Действительно, на фазовой диаграмме $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ имеется два инкогруэнтно плавящихся соединения $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (1308 К) и $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ (2223 К) [36]. В области составов с высоким содержанием оксида бора (более 60 мол.%) образуются стекла, которые не кристаллизуются в процессе длительных отжигов.

На основании литературных данных о физико-химических свойствах расплавов фторидных солей щелочных металлов и криолитов, содержащих соединения бора (KBF_4 , B_2O_3), можно сделать вывод, что основная проблема – это потеря бора в виде летучего соединения BF_3 , образующегося либо в результате термической диссоциации KBF_4 , либо в результате химического взаимодействия криолитовых расплавов с B_2O_3 .

С точки зрения возможности использования расплавленных солей в процессе металлотермического или электрохимического производства алюминиевых сплавов ключевыми свойствами являются температура ликвидуса расплавленных смесей, растворимость в них соединений легирующего компонента и продуктов взаимодействия, плотность образующихся расплавленных смесей, а также электропроводность.

2.2 Исследование термической устойчивости систем $[\text{KF-AlF}_3]\text{-KBF}_4$ и $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$

При изучении поведения KBF_4 в расплавленных солях при высоких температурах главным вопросом остается его термическая устойчивость. Термическую устойчивость криолитовых расплавов KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 с $\text{KO}=1,3\text{-}1,5$, содержащих KBF_4 и B_2O_3 , исследовали методами РФА, ТГ и ДСК в комплексе с масспектрометрией, термической выдержкой с последующим элементным химическим анализом проб.

2.2.1 Рентгенофазовый анализ

Для РФА были приготовлены образцы калиевого криолита KF-AlF_3 с

КО=1,3, содержащие 15 мас.% KBF_4 . Для этого расплавленную смесь криолита и тетрафторбората калия выдерживали в течение 2 ч при температуре 800 °С.

На рентгеновском спектре образца $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$, приведенном на рисунке 2.2, были идентифицированы соединения KAlF_4 и K_3AlF_6 .

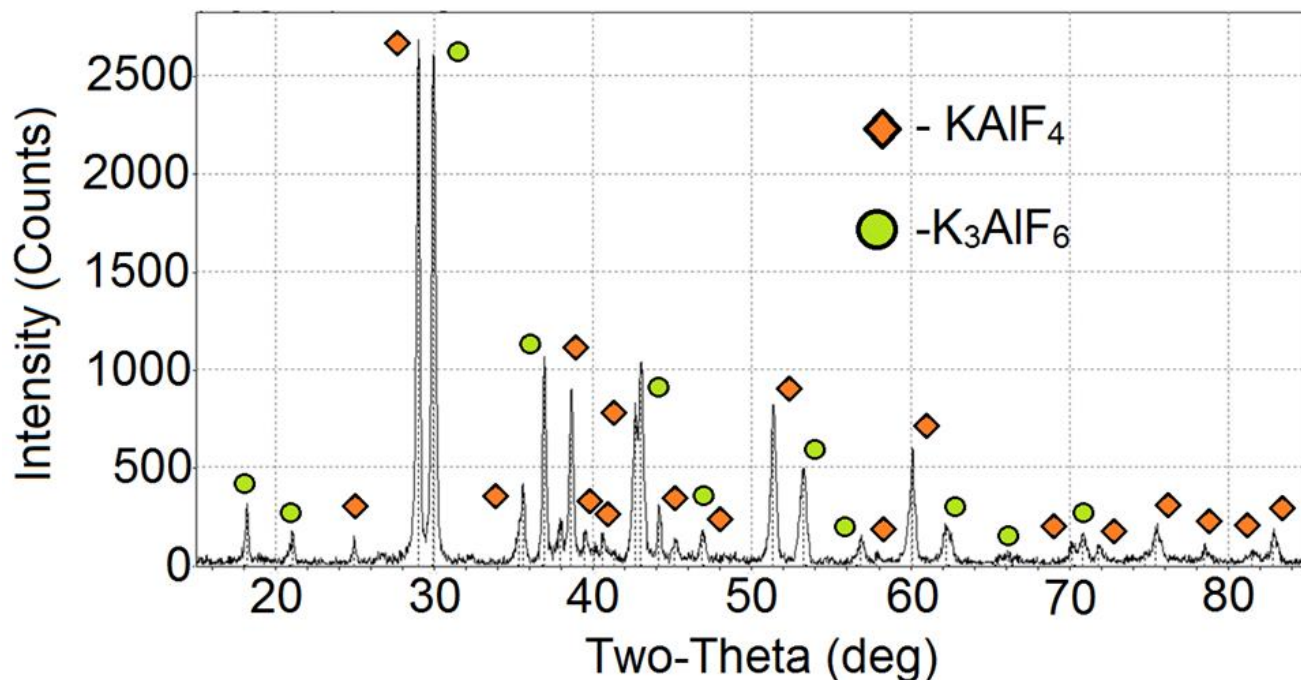


Рисунок 2.2 - Рентгенограмма образца $\text{KF-AlF}_3\text{-(15 мас.%)KBF}_4$ с КО=1,3

Отсутствие на РФА спектрах характерных для соединений бора линий, возможно, связано с аморфным строением этих соединений [37].

2.2.2 Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия в комплексе с масспектрометрией

1) Система $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$

Для анализа термической устойчивости системы $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ были предварительно приготовлены образцы KF-AlF_3 (КО=1,3) и $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ (15 мол.%) (КО=1,3). Для исследований методом ТГ и ДСК массы навесок образцов KF-AlF_3 и $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ составляли 12,2 и 19,5 мг,

соответственно. Измерения проводили в интервале температур от 35 до 800 °С.

На рисунке 2.3 приведены результаты ТГ и ДСК в комплексе с масспектрометрией образца KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,3$). Эндотермический пик плавления имеет сложную форму: $T_{\text{пл.}} \approx 548$ °С, $T_{\text{пика}} \approx 566$ °С. Результаты измерения хорошо согласуются с данными фазовой диаграммы KF-AlF_3 [38]. В газовой фазе обнаружены только следы воды (а.е.м. 18 при температуре около 100 °С). Убыль массы образца, зафиксированная после начала плавления, составляет менее 1%, что указывает на низкое давление пара компонентов расплава KF-AlF_3 при температурах ниже 800 °С.

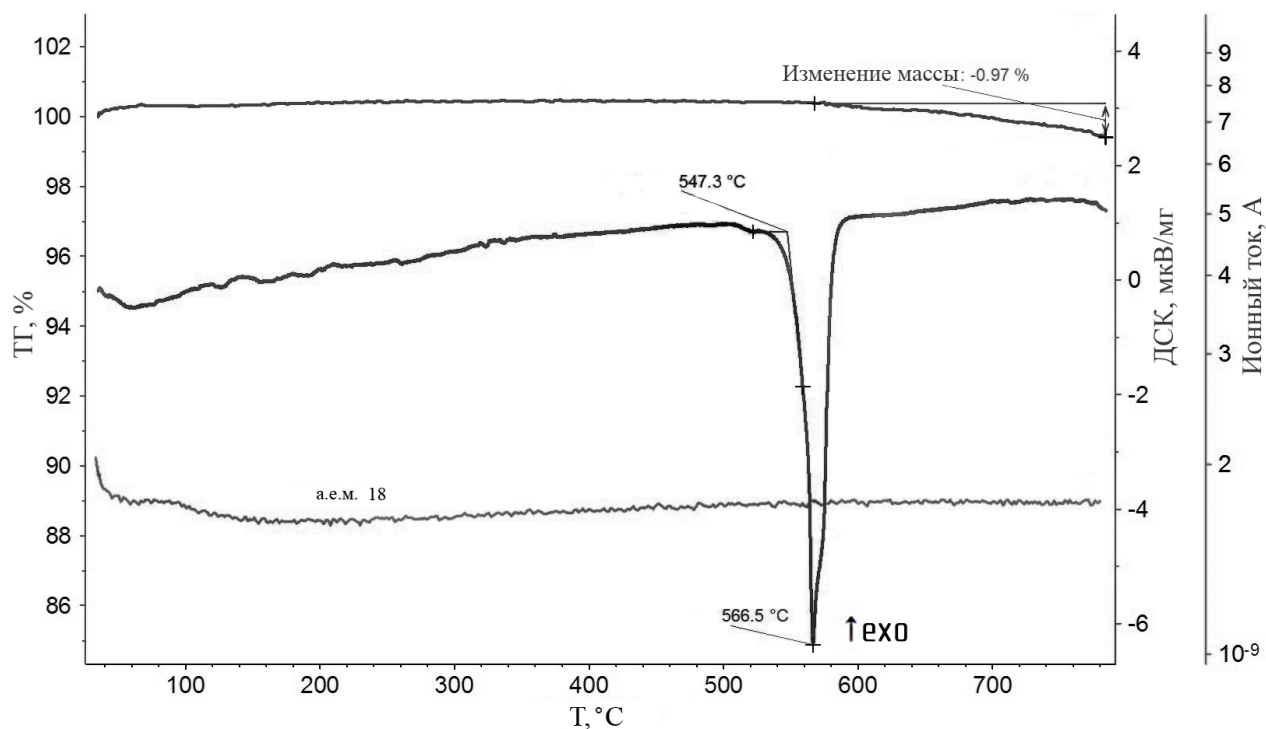


Рисунок.2.3 - Результаты анализа образца KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,3$) методами ТГ и ДСК в комплексе с масспектрометрией

Результаты анализа образца $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ (15 мол.%) представлены на рисунке 2.4. На кривой ДСК появляется эндотермический пик ($T_{\text{пика}} \approx 484$ °С), очевидно, связанный с введением в смесь KBF_4 . При этой же температуре масспектрометр регистрирует увеличение ионных токов, указывающее на наличие в газовой фазе ионов F^- (а.е.м. 19) и BF_2^+ (а.е.м. 49 – линия 100%

интенсивности), подтверждающее улетучивание BF_3 .

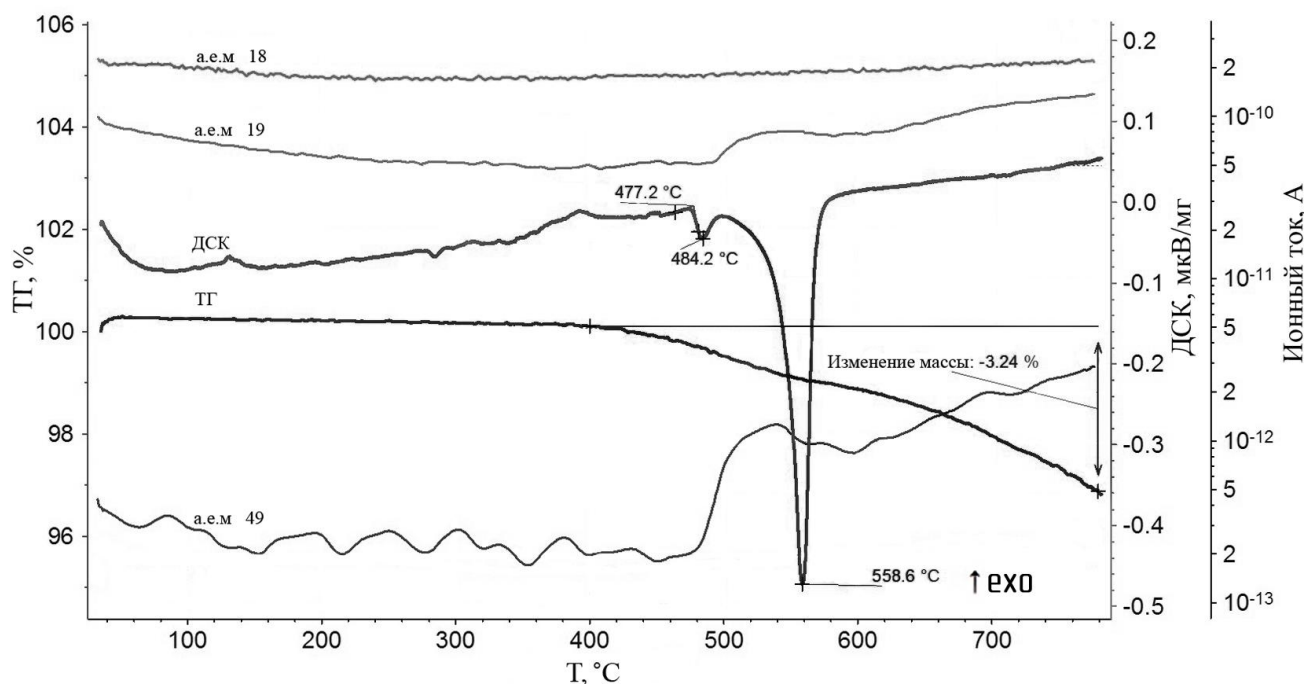


Рисунок 2.4 - Результаты анализа образца $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ (15 мол.%) ($\text{KO}=1,3$) методами ТГ и ДСК в комплексе с масспектрометрией

Потеря массы образца начинается уже при 400 °C и при температуре 780 °C составляет около 3 %, что, однако, все еще остается приемлемым для проведения технологических процессов с использованием калиевого криолита с добавками KBF_4 при температурах ниже 800 °C.

2) Система $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Для анализа термической устойчивости системы $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ были приготовлены образцы KF-NaF (10 мас.%) - AlF_3 ($\text{KO}=1,3$) и KF-NaF (10 мас.%) - $\text{AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (10 мол.%) ($\text{KO}=1,3$). Массы навесок KF-NaF-AlF_3 и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ составили 14 мг каждая.

ТГ и ДСК зависимости от температуры для расплавленных солей KF-NaF-AlF_3 и KF-NaF (10 мас.%) - $\text{AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (10 мол.%) приведены на рисунках 2.5 и 2.6.

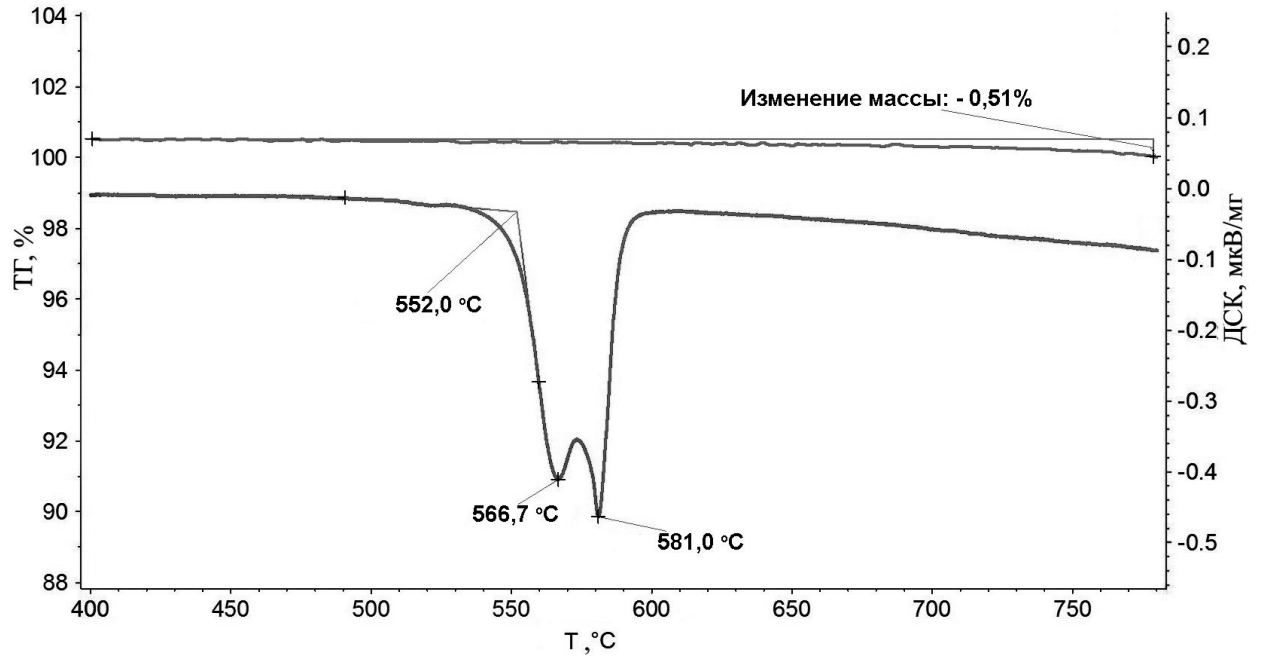


Рисунок 2.5 - Результаты анализа образца KF-NaF-AlF_3 ($\text{KO}=1,3$) методами ТГ и ДСК

Введение в калиевый криолит KF-AlF_3 натриевого криолита NaF-AlF_3 привело к появлению двух эндотермических пиков ($T_{\text{пика}} = 567$ и 581 °C), соответствующих началу плавления солей KF-AlF_3 и NaF-AlF_3 (температура солидуса). Убыль массы образца не превышает 0.5%.

Влияние добавки B_2O_3 (рисунок 2.6) выражено в сдвиге температур плавления в меньшую сторону ($T_{\text{пика}} = 560$ и 578 °C) и в уменьшении потери массы образца, которая составила 0,37%. В газовой фазе фторид-боридных ионов не обнаружено, что указывает на то, что образование BF_3 не происходит.

Можно заключить, что все проанализированные методами ТГ и ДСК системы KF-AlF_3 , $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$, KF-NaF-AlF_3 , $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ являются термически устойчивыми в исследуемом интервале температур (от комнатной температуры до 800 °C).

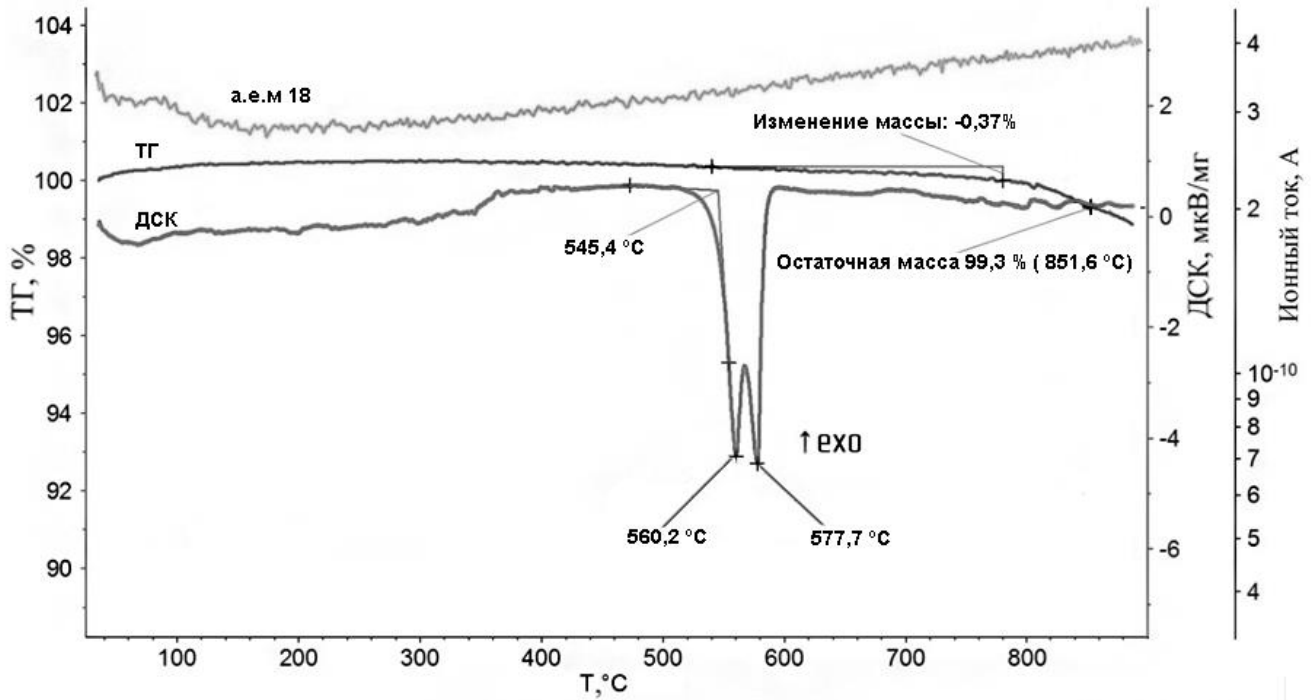


Рисунок 2.6 - Результаты анализа образца $\text{KF-NaF}(10\text{мас.}\%)\text{-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3(10\text{мол.}\%)$ ($\text{KO}=1,3$) методами ТГ и ДСК в комплексе с масспектрометрией

Следует отметить, что ни для одного исследуемого образца на кривых ДСК не были четко зафиксированы калорические эффекты, соответствующие температурам ликвидуса. Тем не менее, известно, что температура ликвидуса систем KF-AlF_3 и $\text{KF-NaF}(10\text{ мас.}\%)\text{-AlF}_3$ с $\text{KO}=1,3$ составляет 622 и 779 °С, соответственно [8]. Трудности при определении температуры ликвидуса солевых галогенидных смесей методом ДСК были замечены авторами [37, 39], которые исследовали системы LiCl-KCl . Это было объяснено изменением поверхностного натяжения на границе расплавленной соль – дно тигля-контейнера. Расплав растекается по дну и натекает на стенки, что существенно сказывается на величине теплового потока от образца к термоконвектору калориметра. Условия теплопереноса становятся неадекватными по отношению к твердому образцу сравнения (как правило, сапфиру), и сигнал ДСК смещается. В наших экспериментах температура нагрева образцов не превышала 800 °С, в противном случае расплавленный образец мог вытечь из тигля.

2.2.3 Химический анализ содержания бора в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ в процессе исследований методом термического анализа

Термическую устойчивость расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ проверяли в условиях проведения физико-химических исследований, а именно в процессе измерений температуры ликвидуса методом ТА. В течение опыта температуру исследуемой соли меняли в процессе цикла «охлаждение–нагрев», как правило, в интервале 590 - 750 °С. Изменение температуры системы в процессе проведения эксперимента показано на рисунке 2.7.

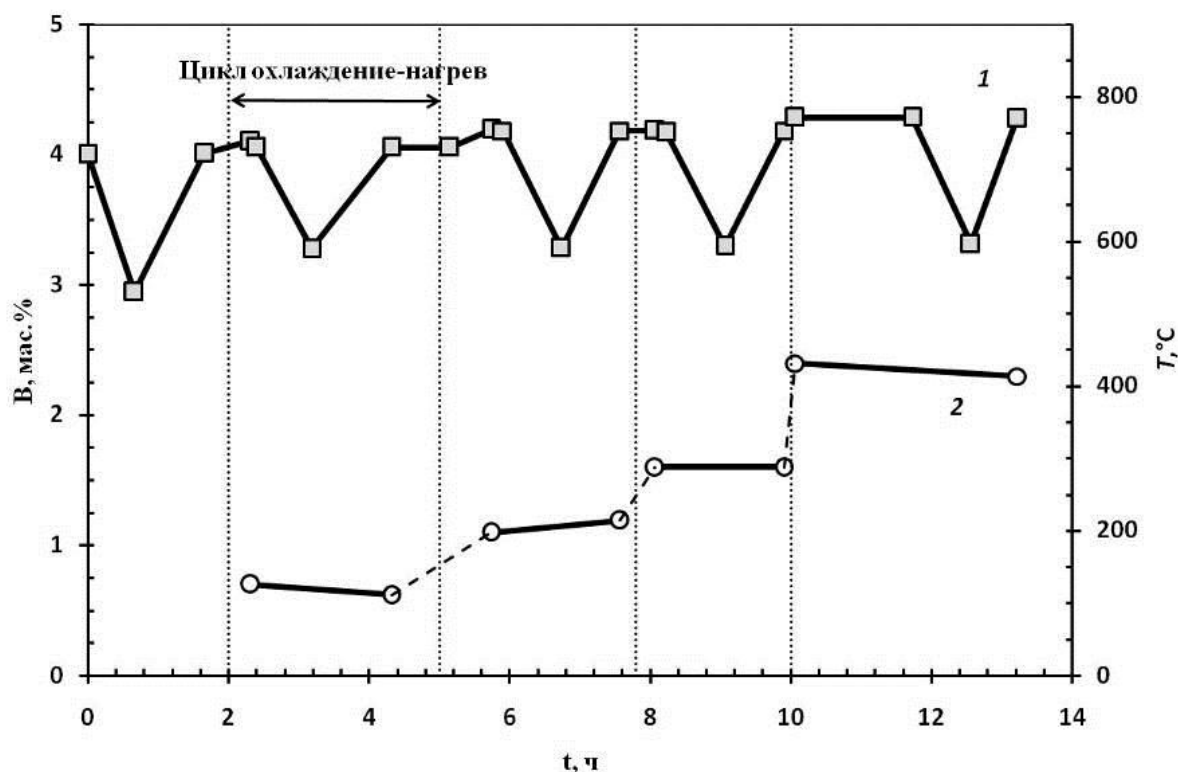


Рисунок 2.7 – Изменение температуры (1) и концентрации бора (2) в системе $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ в течение нескольких циклов «охлаждение–нагрев»

Длительность каждого цикла «охлаждение–нагрев» составляла около 3 часов. Добавки KBF_4 загружали в электролит при температуре расплавленной смеси 750 °С. На рисунке 2.7 время загрузки очередной добавки KBF_4 отмечено вертикальными штрихпунктирными линиями. Образцы электролита

намораживали на холодную алундовую трубочку во время опыта до и после цикла «охлаждение–нагрев».

Содержание бора в образцах определяли методом ИСР. Из рисунка 2.7 следует, что концентрация бора практически не меняется в процессе цикла «охлаждение–нагрев», что подтверждает устойчивость KBF_4 в расплавленном криолите KF-AlF_3 при температурах ниже 800°C .

Итак, несмотря на то, что определенная термогравиметрическим методом потеря массы образца KF-AlF_3 –(15 мол. %) KBF_4 с $\text{KO} = 1,3$ составляет около 3% в температурном интервале $400\text{--}800^\circ\text{C}$, это не оказывает существенного влияния на изменение концентрации бора в электролите в процессе физико-химических исследований.

На основании этого можно сделать вывод, что легкоплавкие расплавы борсодержащих калиевых криолитов могут использоваться в процессе получения алюминиевый сплавов.

Результаты исследования термической устойчивости расплавленных солей $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ методами ТГ и ДСК в комплексе с масспектрометрией, а также результаты определения концентрации бора в расплавленной соли $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ в процессе ТА опубликованы в [40, 41].

2.3 Исследование температуры ликвидуса борсодержащих криолитовых расплавов $[\text{KF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$ и $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$

Исследование влияния добавок KBF_4 и B_2O_3 к калиевому и смешенному калиево-натриевому криолитам на температуру ликвидуса проводили методом ТА. Составы исследуемых расплавов приведены в таблице 1.1.

2.3.1 Влияние KBF_4 на температуру ликвидуса расплавов KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3

Результаты измерений температуры ликвидуса систем $[\text{KF-AlF}_3]\text{-KBF}_4$ с

КО=1,3 и 1,4 и содержанием KBF_4 до 15 мол.%, и $[\text{KF-NaF}(10\text{мас.}\%)-\text{AlF}_3]-\text{KBF}_4$ с КО=1,3 и 1,5 и содержанием KBF_4 до 10 мол.%, показаны на рисунке 2.8.

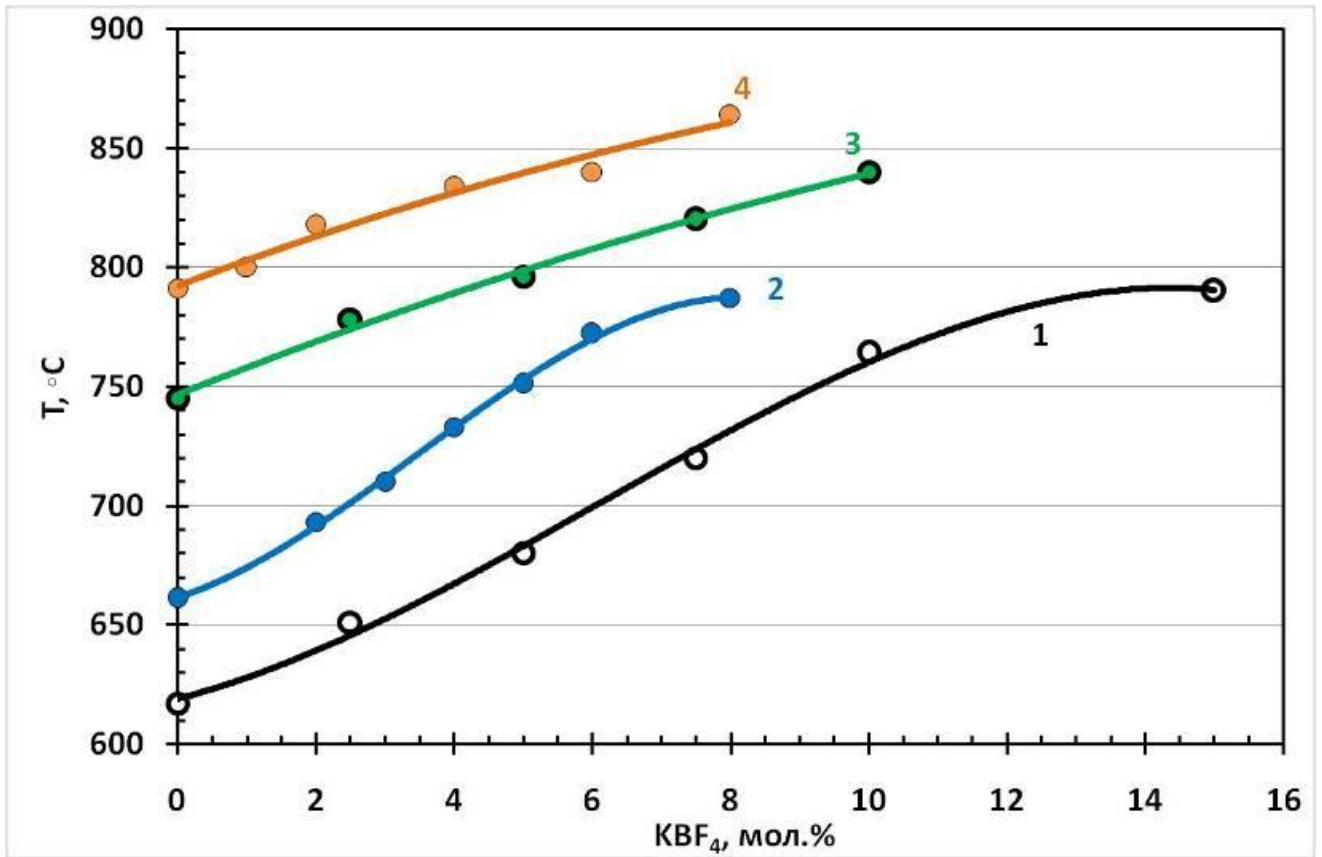


Рисунок 2.8 - Влияние KBF_4 на температуру ликвидуса криолитов:

1 – KF-AlF_3 (КО=1,3); 2 – KF-AlF_3 (КО=1,4); 3 – $\text{KF-NaF}(10\text{мас.}\%)-\text{AlF}_3$ (КО=1,3);
4 – $\text{KF-NaF}(10\text{мас.}\%)-\text{AlF}_3$ (КО=1,5)

Из рисунка 2.8 следует, что добавки KBF_4 в калиевый криолит и смесь калиевого и натриевого криолитов с КО=1,3-1,5 значительно повышают температуру ликвидуса. Так, добавка 5 мол.% KBF_4 в KF-AlF_3 с КО=1,3 повышает температуру ликвидуса на 63 градуса (с 617 до 680 °C), добавка того же количества KBF_4 в расплав $\text{KF-NaF}(10\text{мас.}\%)-\text{AlF}_3$ с КО=1,5 повышает температуру ликвидуса на 50 градусов (с 790 до 840 °C). Этот факт необходимо учитывать при выборе состава расплавленной смеси, в которую входит преимущественно калиевый криолит, для практического применения [42].

2.3.2 Влияние B_2O_3 на температуру ликвидуса расплавов $KF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3$

Результаты измерений температуры ликвидуса в системе $[KF-AlF_3]-B_2O_3$ с KO , изменяющимся в интервале 1,3-1,5, показаны на рисунке 2.9. Следует заметить, что добавка NaF в количестве 15,7 мол.% к расплаву $KF-AlF_3$ с $KO=1,5$ влияет на повышение температуры ликвидуса практически на 70 градусов. Температура ликвидуса системы $KF-NaF(15,7\text{мол.}\%)-AlF_3$ составляет $787^\circ C$ [8]. Из рисунка 2.9 следует, что температура ликвидуса во всех исследуемых солях увеличивается на 40-50 градусов при добавке B_2O_3 в количестве 3 мол.%, но при последующем добавлении B_2O_3 (до 10 мол.%) температура ликвидуса этой системы практически не меняется.

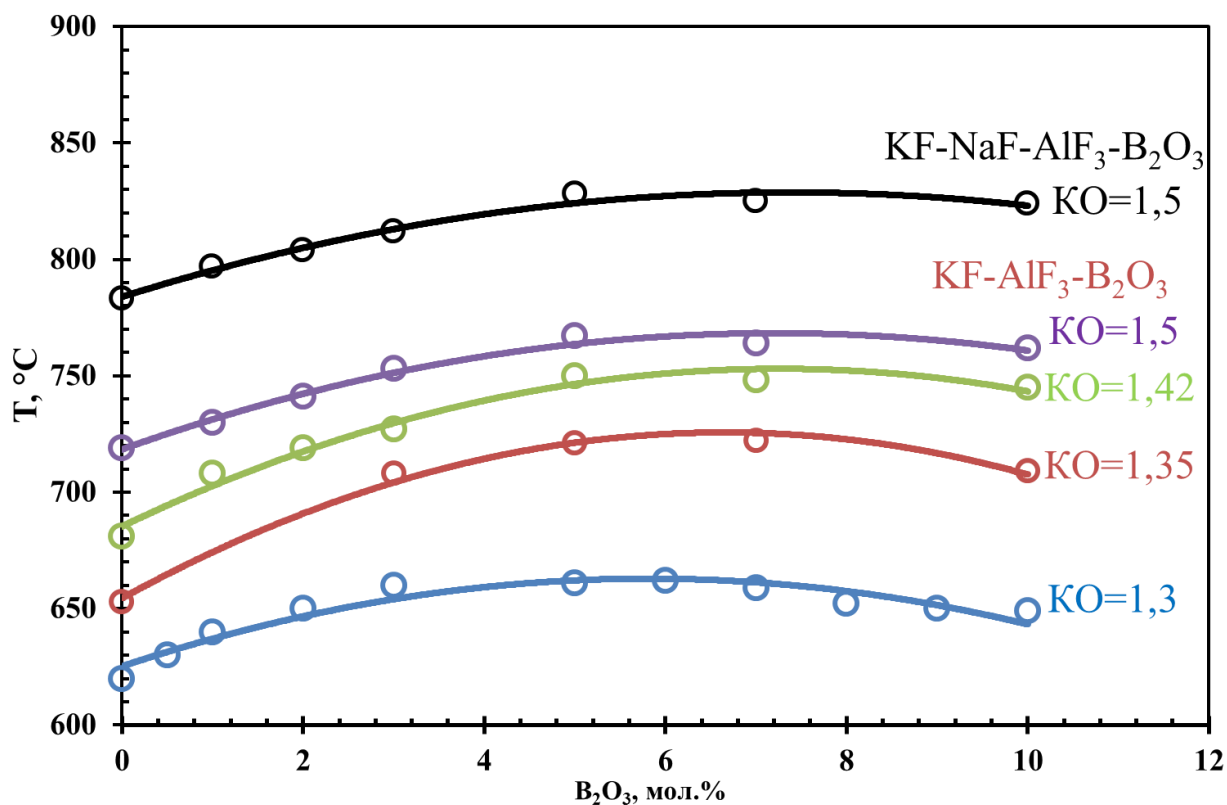


Рисунок 2.9 - Влияние B_2O_3 на температуру ликвидуса систем $[KF-AlF_3]-B_2O_3$ ($KO=1,3-1,5$) и $[KF-NaF-AlF_3]-B_2O_3$ ($KO=1,5$)

Действительно, практически все фторидные соли, применяемые в качестве

добавок в промышленные криолит-глиноземные электролиты, повышают температуру ликвидуса калиевого криолита с $KO < 1,7$. Это хорошо видно на рисунке 2.10, где приведена зависимость температуры ликвидуса расплавленной соли $KF-AlF_3$ ($KO=1,3$) от концентрации различных добавок фторидов: KF [38], NaF [5], LiF [8], CaF_2 [10].

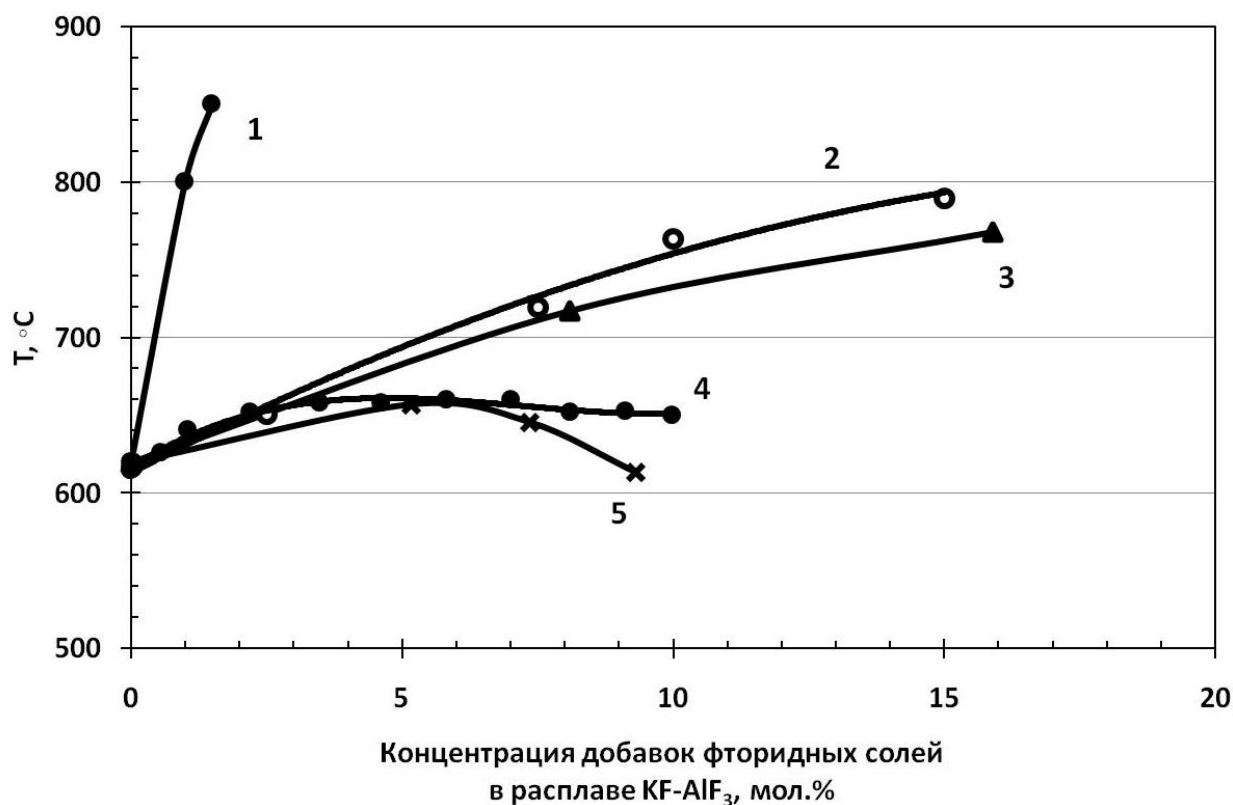


Рисунок 2.10 - Влияние различных добавок на температуру ликвидуса расплава $KF-AlF_3$ с $KO=1,3$:

- 1 – CaF_2 [10], 2 – KBF_4 , 3 – NaF (добавлялся в виде $NaF-AlF_3$ с $KO=1,3$ [5],
4 – B_2O_3 , 5 – LiF (добавлялся в виде $LiF-AlF_3$ с $KO=1,3$) [8]

Для сравнения на этом рисунке показаны полученные в настоящей работе экспериментальные данные по температурам ликвидуса расплава $KF-AlF_3$ ($KO=1,3$) с добавками борсодержащих соединений KBF_4 и B_2O_3 . Отметим, что добавки NaF и LiF вводили в расплав $KF-AlF_3$ с $KO=1,3$ в составе солей $NaF-AlF_3$ и $LiF-AlF_3$, имеющих такое же KO .

2.4 Исследование растворимости Al_2O_3 в борсодержащих криолитовых расплавах $[\text{KF}-\text{AlF}_3]-\text{KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$ и $[\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3]-\text{KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$

2.4.1 Влияние KBF_4 на растворимость Al_2O_3 в борсодержащих криолитовых расплавах $\text{KF}-\text{AlF}_3$ и $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3$

Известно, что добавки Al_2O_3 в расплавленные соли калиевого и смеси калиевого и натриевого криолитов с любым КО понижают температуру ликвидуса [7, 9, 43].

Влияние добавок Al_2O_3 на температуру ликвидуса криолитов, содержащих KBF_4 : $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{KBF}_4$ и $\text{KF}-\text{NaF}(10 \text{ мас.}\%)-\text{AlF}_3-\text{KBF}_4$ ($\text{КО}=1,3$), показано на рисунках 2.11 и 2.12. На этих же рисунках приведена температура ликвидуса соответствующих криолитовых смесей без добавок KBF_4 [9]. Добавки Al_2O_3 в расплавленные соли калиевого и смеси калиевого и натриевого криолитов понижают температуру ликвидуса как расплавленных смесей, содержащих добавки KBF_4 , так и без них. Линии ликвидуса, соответствующие всем показанным на рисунках составам, имеют эвтектическую точку минимума, причем координаты этой точки в расплавленных солях с большей концентрацией KBF_4 смещаются в сторону увеличения содержания Al_2O_3 [44].

Растворимость Al_2O_3 практически в два раза выше в расплавленных солях, содержащих добавки KBF_4 . Так, в расплавах $\text{KF}-\text{AlF}_3$ и $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{KBF}_4(3 \text{ мол.}\%)$ ($\text{КО}=1,3$) растворимость Al_2O_3 составляет, соответственно, 3,8 и 7,1 мол.% при $750 \text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 2.11), а в расплавах $\text{KF}-\text{NaF}(10 \text{ мас.}\%)-\text{AlF}_3$ и $\text{KF}-\text{NaF}(10 \text{ мас.}\%)-\text{AlF}_3-\text{KBF}_4(3 \text{ мол.}\%)$ ($\text{КО}=1,3$) она равна соответственно 2,9 и 5,5 мол. % при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 2.12).

Полученные величины растворимости Al_2O_3 в исследуемых расплавах при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ приведены в таблице 2.2.

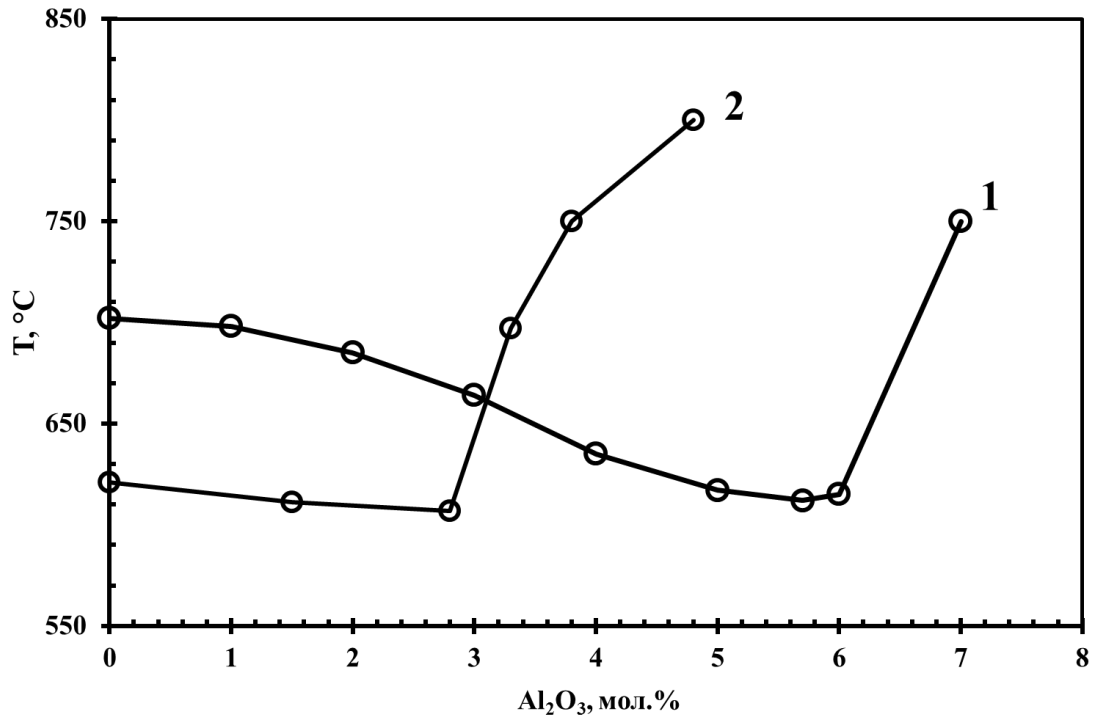


Рисунок 2.11 - Влияние добавок Al_2O_3 на температуру ликвидуса расплавов ($\text{KO}=1,3$): 1 - $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{KBF}_4$ (3 мол.%) и 2 - $\text{KF}-\text{AlF}_3$

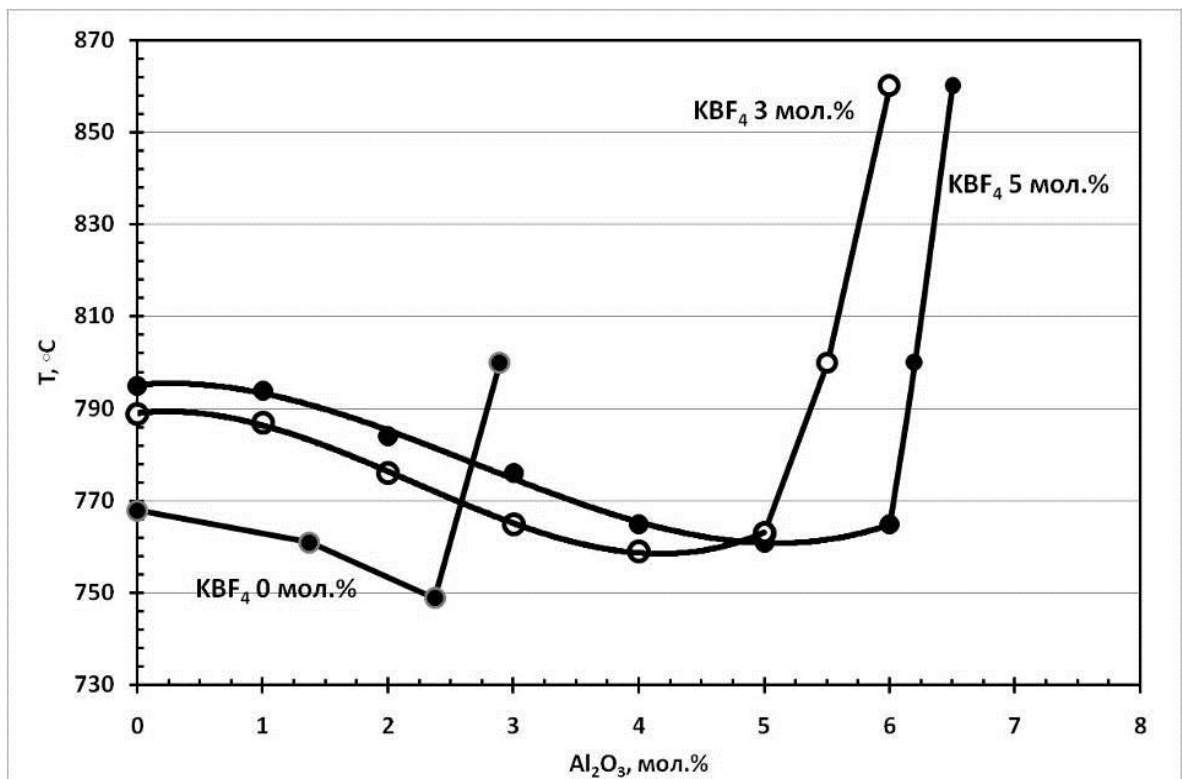


Рисунок 2.12 - Влияние добавок Al_2O_3 на температуру ликвидуса расплавленных солей $\text{KF}-\text{NaF}$ (10 мас.%) - $\text{AlF}_3-\text{KBF}_4$ ($\text{KO}=1,3$) с различным содержанием KBF_4

Несмотря на то, что добавки KBF_4 в калиевый криолит и его смеси с натриевым криолитом повышают температуру ликвидуса, концентрационная область гомогенности растворов оксида алюминия в расплавленных солях $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ с концентрацией KBF_4 до 5 мол.% и $\text{KO}=1,3\text{-}1,5$ значительно расширяется.

При дальнейшем увеличении концентрации KBF_4 в расплавленной смеси $\text{KF-NaF}(10\text{мас.}\%)\text{-AlF}_3\text{-KBF}_4$ растворимость Al_2O_3 повышается незначительно (рисунок 2.12).

Результаты измерений растворимости Al_2O_3 в расплавленных солях $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ приведены в публикациях [40, 45, 46].

2.4.2 Влияние B_2O_3 на растворимость Al_2O_3 в борсодержащих криолитовых расплавах KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3

Влияние Al_2O_3 на температуру ликвидуса систем $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3(5\text{ мол.}\%)$ с $\text{KO}=1,3\text{-}1,35$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3(5\text{ мол.}\%)$ с $\text{KO}=1,5$ показано на рисунках 2.13 и 2.14. Там же для сравнения нанесены линии ликвидуса систем KF-AlF_3 с $\text{KO}=1,3$ и $\text{KF-NaF}(10\text{ мас.}\%)\text{-AlF}_3$ с $\text{KO}=1,5$ [8].

Квазибинарные фазовые диаграммы $[\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3]\text{-}[\text{Al}_2\text{O}_3]$ имеют вид, типичный для систем «криолит»-« Al_2O_3 ». Из рисунка 2.13 следует, что температура ликвидуса борсодержащих расплавленных солей понижается при добавке до 3,2 мол.% Al_2O_3 , однако при последующих добавках оксида алюминия температура резко возрастает. Небольшое увеличение концентрации KF , т.е. увеличение KO от 1,3 до 1,35, существенно влияет на температуру ликвидуса, но практически не влияет на растворимость Al_2O_3 , которая определяется правой восходящей линией ликвидуса. Для сравнения на рисунке 2.13 нанесена линия ликвидуса системы $(\text{KF-AlF}_3)\text{-}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ с $\text{KO}=1,3$. Растворимость Al_2O_3 в $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3(5\text{ мол.}\%)$ по величине сравнима с растворимостью в KF-AlF_3 в температурном интервале от ликвидуса до $750\text{ }^\circ\text{C}$, но она ниже при более высоких температурах. Так, в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3(5\text{ мол.}\%)$ и KF-AlF_3 растворимость

Al_2O_3 составляет 4,0 и 4,8 мол.%, соответственно, при 800 °С.

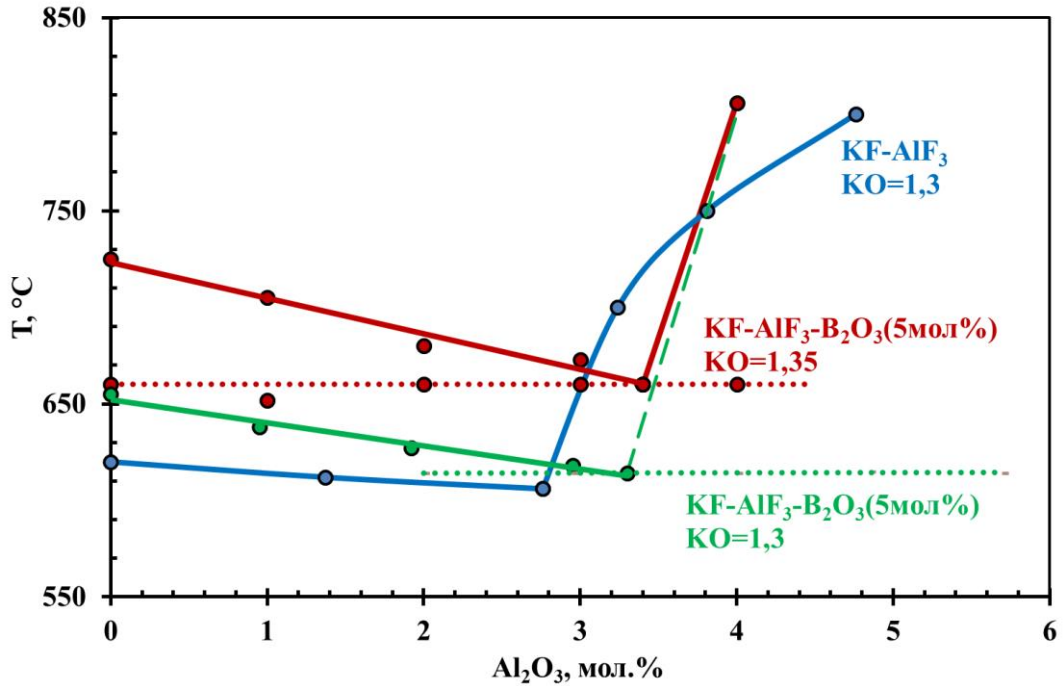


Рисунок 2.13 - Влияние добавок Al_2O_3 на температуру ликвидуса расплавленных солей $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (5 мол.%) и KF-AlF_3 [8]

Величины растворимости Al_2O_3 в исследуемых криолитовых расплавах, содержащих B_2O_3 и KBF_4 приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Растворимость Al_2O_3 в борсодержащих криолитовых расплавах при 800°С

Состав расплава	КО	Растворимость Al_2O_3	
		Мол.%	Мас.%
KF-AlF_3	1,3	4.8	6.9
$\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ (3мол.%)	1,3	6.0	8.3
$\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (5мол.%)	1,35	4.0	5.8
KF-NaF (16 мол.%) $\text{-AlF}_3\text{-KBF}_4$ (3 мол.%)	1,3	5.5	7.9
KF-NaF (16 мол.%) $\text{-AlF}_3\text{-KBF}_4$ (5 мол.%)	1,3	6.2	8.8

В присутствии NaF в расплавленной криолитовой смеси ход кривой ликвидуса кардинально меняется (рисунок 2.15). В квазибинарной системе [KF-NaF(16 мол.%) $-AlF_3-B_2O_3(5\text{ мол.}\%)$]- Al_2O_3 температура ликвидуса резко увеличивается с первыми добавками оксида алюминия.

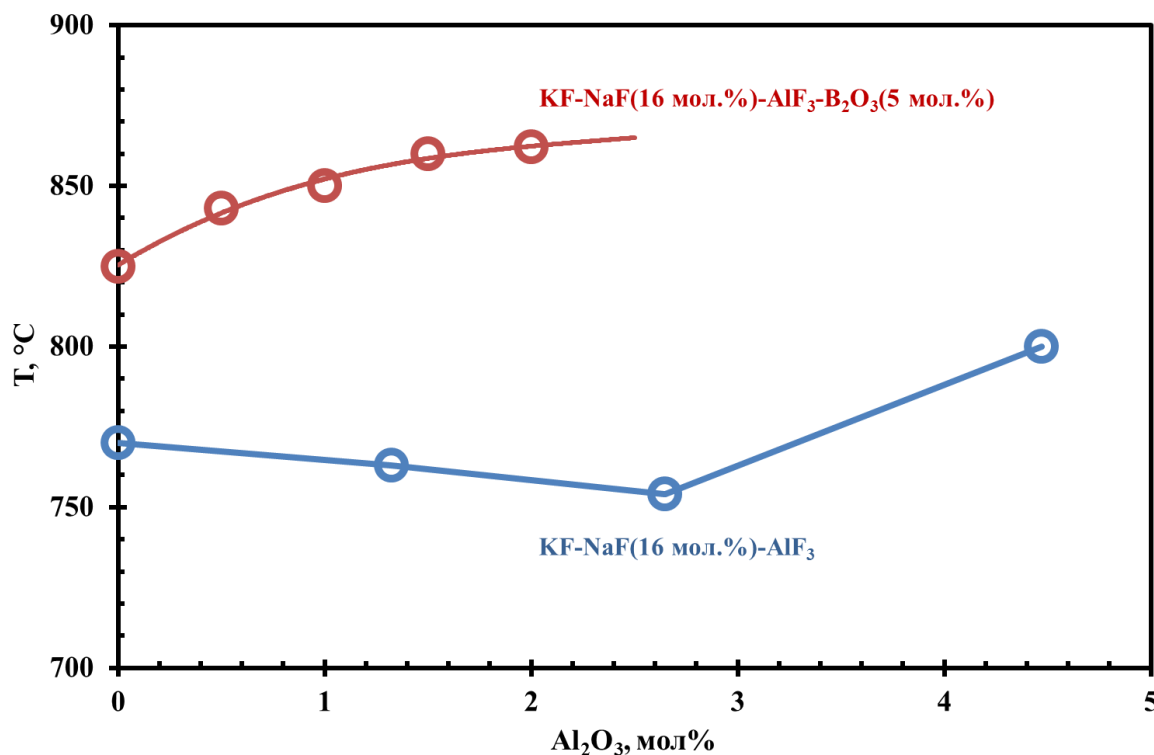


Рисунок 2.14 - Влияние Al_2O_3 на температуру ликвидуса систем:

- 1 - KF- NaF(16 мол.%) $-AlF_3-B_2O_3(5\text{ мол.}\%)$ и
- 2 - KF-NaF(16 мол.%) $-AlF_3$ с $KO=1,5$ [8]

Низкую растворимость Al_2O_3 в расплавленных солях, содержащих B_2O_3 , можно объяснить тем, что эти оксиды образуют соединения типа $nAl_2O_3 \cdot mB_2O_3$, для которых характерна ограниченная растворимость в криолитовых расплавах [31]. Фазовая диаграмма $Al_2O_3-B_2O_3$ имеет два инконгруэнтно плавящихся соединения: $Al_4B_2O_9$ с $T_{пл}=1035\text{ }^\circ\text{C}$ и $Al_{18}B_4O_{33}$ с $T_{пл}=1950\text{ }^\circ\text{C}$ [47].

В итоге можно сделать вывод, что добавки B_2O_3 (до 5 мол.%) в KF- AlF_3 ($KO=1,3-1,35$) практически не влияют на растворимость Al_2O_3 в интервале температур от точки ликвидуса до $750\text{ }^\circ\text{C}$. При температурах выше $750\text{ }^\circ\text{C}$

растворимость Al_2O_3 в борсодержащих расплавленных солях ниже, чем в KF-AlF_3 .

2.5 Исследование электропроводности расплавов $[\text{KF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$ и $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$

2.5.1 Влияние KBF_4 на электропроводность расплавов KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3

Влияние добавок KBF_4 на электропроводность расплавов KF-AlF_3 и $\text{KF-NaF(10 мас.%) - AlF}_3$ с $\text{KO}=1,3$ при $T=800^\circ\text{C}$ показано на рисунке 2.15.

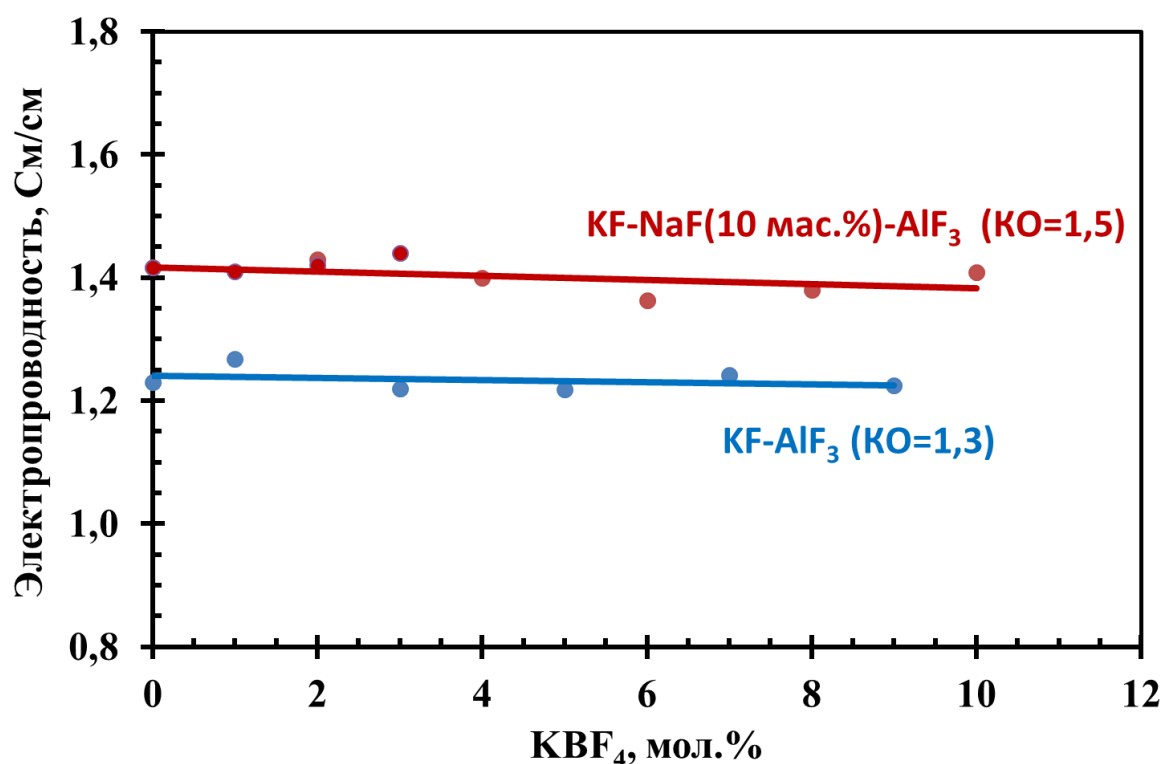


Рисунок 2.15 - Влияние добавок KBF_4 на электропроводность расплавов KF-AlF_3 и $\text{KF-NaF(10 мас.%) - AlF}_3$ с $\text{KO}=1,3$ при $T=800^\circ\text{C}$

Электропроводность практически не меняется при добавках KBF_4 до 10 мол. %. Это можно объяснить тем, что величины электропроводности компонентов KBF_4 и KF-AlF_3 с $\text{KO}=1,3$ близки. Так, электропроводность KBF_4 ,

согласно данным [48], составляет $1,2 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при 700°C , тогда как электропроводность KF-AlF_3 с $\text{KO}=1,3$ равна $1,1 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при 750°C [9].

Измерения электропроводности систем $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ и $\text{KF-NaF}(10\text{мас.}\%)\text{-AlF}_3\text{-KBF}_4$ с $\text{KO}=1,3\text{-}1,5$ в зависимости от концентрации KBF_4 были проведены в температурном интервале $620\text{-}800^\circ\text{C}$. Результаты представлены на рисунке 2.16. Поскольку кривые температурных зависимостей электропроводности расплавов, содержащих до 10 мол.% KBF_4 , практически совпадают, на этом рисунке приведены зависимости для трёх составов: базовый состав (KF-AlF_3 с $\text{KO}=1,3$) без добавок и расплавы с содержанием 2,5 и 7,5 мол.% KBF_4 .

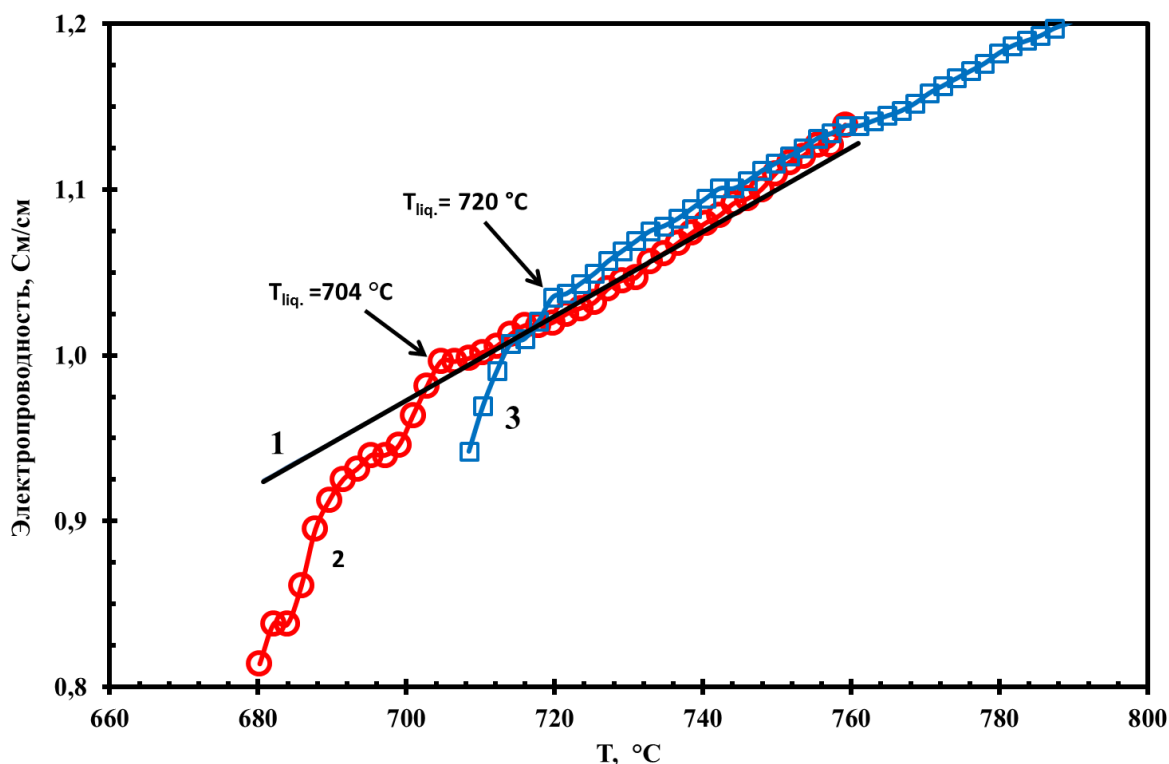


Рисунок 2.16. Зависимость электропроводности расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ ($\text{KO}=1,3$) от температуры и концентрации KBF_4 :

1 - KBF_4 (0 мол.%), 2 - KBF_4 (2,5 мол.%), 3 - KBF_4 (7,5 мол.%)

Как видно из рисунка 2.16, по температурной зависимости электропроводности возможно определять температуру ликвидуса. Найденные по изменению электропроводности значения температуры ликвидуса системы $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ хорошо согласуются с данными ТА [49].

2.5.2 Влияние V_2O_3 на электропроводность расплавов $KF-AlF_3$

Исследовано влияние V_2O_3 на электропроводность расплавов $KF-AlF_3$ с $KO=1,5$. Концентрационная зависимость электропроводности расплава $KF-AlF_3-V_2O_3$, содержащих до 5 мол.% V_2O_3 , при $840\text{ }^\circ\text{C}$ показана на рисунке 2.17 точками синего цвета. С добавками V_2O_3 электропроводность расплава $KF-AlF_3-V_2O_3$ заметно уменьшается. Так, добавка 5 мол.% V_2O_3 снижает электропроводность расплава $KF-AlF_3$ на $0,15 \cdot 10^2\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

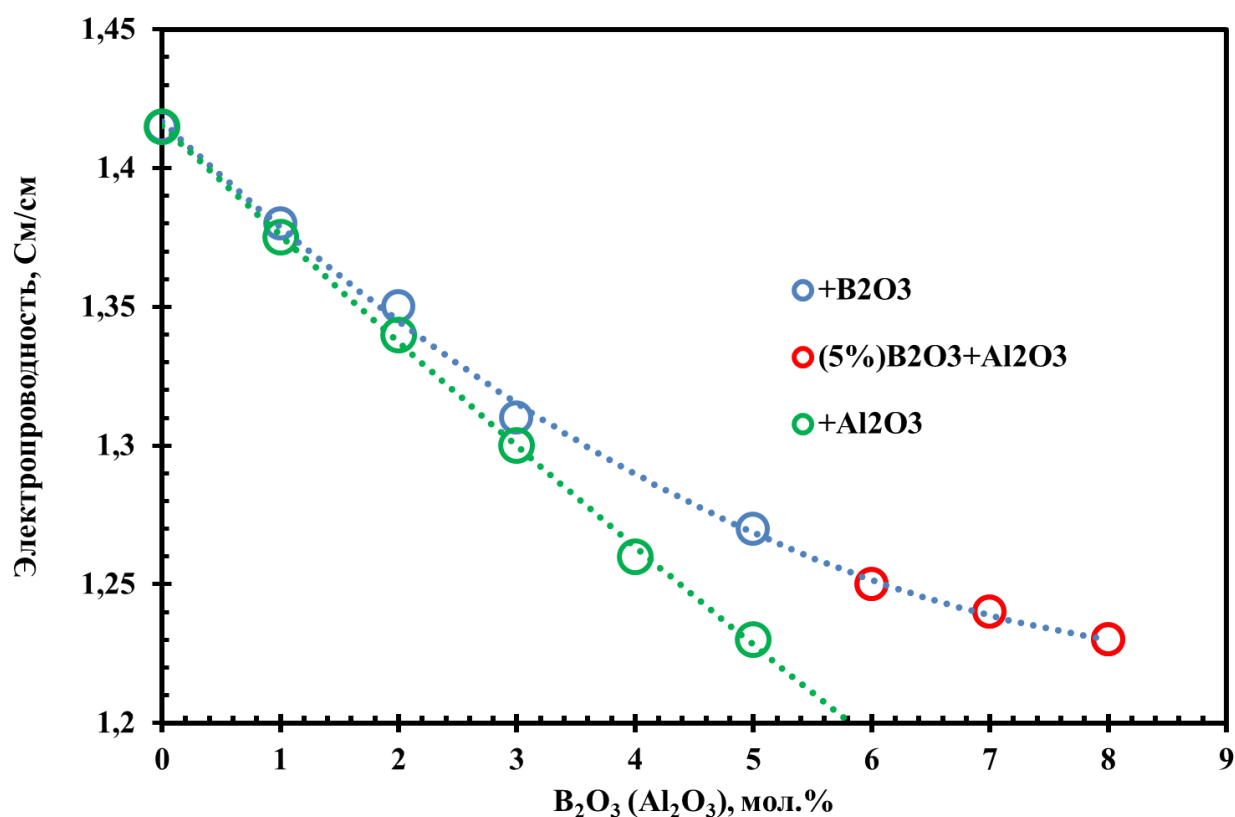


Рисунок 2.17 - Влияние V_2O_3 и Al_2O_3 на электропроводность расплава $KF-AlF_3$ ($KO=1,5$)

При добавлении Al_2O_3 в расплав $KF-AlF_3-V_2O_3$ (5 мол.%) ход кривой электропроводности сохраняется (рисунок 2.17, точки красного цвета). Это, возможно, связано с тем, что при взаимодействии V_2O_3 с $KF-AlF_3$ образуется оксид алюминия, который находится в расплаве в виде оксифторидных комплексов. Для сравнения на рисунке 2.17 приведена зависимость

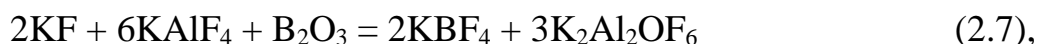
электропроводности расплава KF-AlF₃ с КО=1,5 от концентрации Al₂O₃ при температуре 835 °С, рассчитанная по уравнению (2.6), приведенному в [9]:

$$\ln k = 2,24 - 0,029 \cdot C_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0,00296 \cdot C_{\text{NaF}} + 0,319 \cdot \text{КО} - 2624,4/T \pm 0,012 \quad (2.6)$$

где k – электропроводность, См/см; $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, C_{NaF} – концентрации, мол.%; T – температура, К.

На рисунке 2.17 видно, что электропроводность с введением добавок как Al₂O₃, так и В₂O₃ практически совпадает в интервале концентраций от 0 до 3 мол.%, после чего падение электропроводности расплава KF-AlF₃-В₂O₃ не такое резкое.

Поскольку уравнение реакции взаимодействия В₂O₃ с калиевым криолитом можно записать в следующем виде:



то уменьшение электропроводности калиевого криолита с добавками оксида бора объясняется образованием оксида алюминия. Влияние KBF₄, образующегося в результате реакции (2.7), то есть некоторое увеличение электропроводности, сказывается при более высоких концентрациях В₂O₃.

2.6 Исследование плотности борсодержащих криолитовых расплавов [KF-AlF₃]-KBF₄

Температурная и концентрационная (при 750 °С) зависимости плотности расплавленных солей KF-AlF₃ и KF-AlF₃-KBF₄ с КО=1,3 с содержанием KBF₄ 3, 5 и 7,5 мол.% представлены на рисунках 2.18 и 2.19.

Температурная зависимость плотности расплавленной соли KF-AlF₃-KBF₄ (КО=1,3) с различным содержанием KBF₄ имеет линейный характер и уменьшается с увеличением температуры (рисунок 2.18).

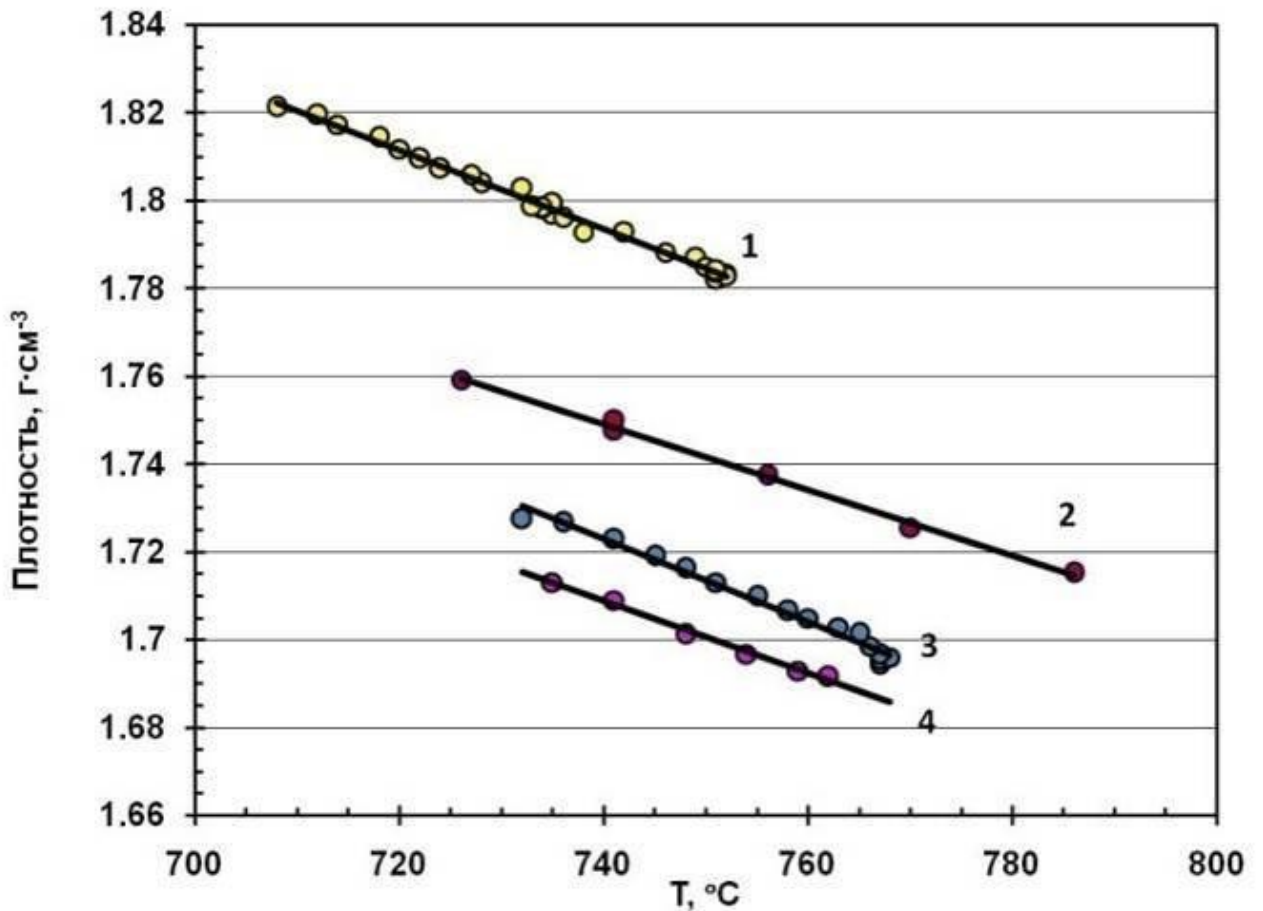


Рисунок 2.18 – Температурная зависимость плотности расплавленной соли $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ ($\text{KO}=1,3$) с различным содержанием KBF_4 (мол.%):
 1 – 0, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 7,5

С увеличением содержания KBF_4 в KF-AlF_3 плотность расплавленной смеси уменьшается (рисунок 2.19). Так, добавка KBF_4 в количестве 3 и 8 мол.% понижают плотность на 0,6 и 4,8 %, соответственно.

Уменьшение плотности расплава при введении KBF_4 в калиевый криолит является благоприятным фактором при использовании такой расплавленной соли в качестве флюса при рафинировании алюминия или алюмотермическом получении алюминиевых сплавов, поскольку способствует разделению жидкого металлического сплава и солевой части.

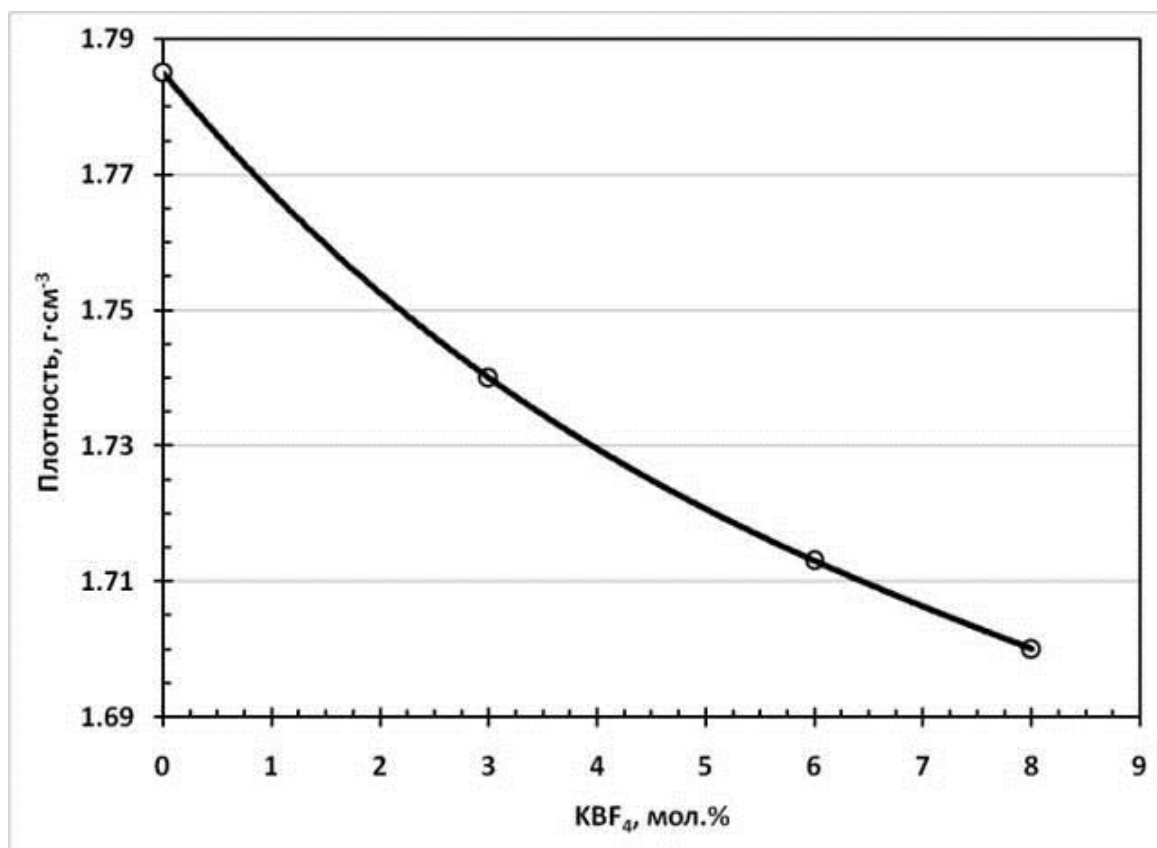


Рисунок 2.19 – Концентрационная зависимость плотности расплавленной соли KF-AlF₃-KBF₄ (KO=1,3) при 750 °C

Полученные результаты измерений плотности расплавленных солей KF-AlF₃ и KF-AlF₃-KBF₄ приведены в публикациях [45, 50].

Выводы по главе 2

1. Проведены исследования физико-химических свойств криолитовых расплавов [KF-AlF₃]-KBF₄(B₂O₃) и [KF-NaF-AlF₃]-KBF₄(B₂O₃), содержащих добавки KBF₄ или B₂O₃, основных компонентов сырья для получения сплавов Al-B:

– измерены температуры ликвидуса методом термического анализа по кривым охлаждения. Выяснено, что:

а) добавка KBF₄ до 10 мол.% значительно повышает температуру ликвидуса расплавленных солей KF-AlF₃ и KF-NaF(10мас%)-AlF₃. Сохраняется тенденция

повышения температуры ликвидуса расплавленных солей на основе калиевого криолита с $KO=1,3-1,5$, характерная для большинства добавок фторидов щелочных металлов;

б) добавка B_2O_3 до 3 мол.% повышает температуру ликвидуса расплавленных солей $KF-AlF_3$ и $KF-NaF(10\text{мас}\%)-AlF_3$, тогда как последующее добавление B_2O_3 до 10 мол.% практически не влияет на температуру ликвидуса исследованных систем.

– исследована термическая устойчивость расплавленных солей $KF-AlF_3-KBF_4(15\text{ мол.}\%)$ и $KF-NaF-AlF_3-B_2O_3(10\text{ мол.}\%)$ с $KO=1,3$ в интервале температур от 25 до 800 °С различными методами. Найдено, что:

а) по методу ТГ и ДСК потеря массы образцов $KF-AlF_3-KBF_4(15\text{ мол.}\%)$ при нагреве до 800 °С составляет 3%, однако это практически не сказывается на изменении концентрации бора в расплавленной соли в процессе физико-химических исследований;

б) потеря массы образцов $KF-NaF-AlF_3-B_2O_3(10\text{ мол.}\%)$ при нагреве до 800 °С незначительна и составляет менее 0,4%.

– определена растворимость Al_2O_3 в расплавленных криолитах $KF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3$ с добавками KBF_4 и B_2O_3 . Обнаружено, что:

а) добавка KBF_4 до 5 мол.% в расплавы $KF-AlF_3$ и $KF-NaF(10\text{мас.}\%)-AlF_3$ повышает растворимость Al_2O_3 практически в два раза по сравнению с солями, не содержащими KBF_4 . Несмотря на то, что добавки KBF_4 в калиевый криолит и его смеси с натриевым криолитом повышают температуру ликвидуса, концентрационная область гомогенности растворов оксида алюминия в расплавленных солях $KF-NaF-AlF_3-KBF_4$ с концентрацией KBF_4 до 5 мол.% и $KO=1,3-1,5$ значительно расширяется;

б) растворимость Al_2O_3 в расплавах $KF-AlF_3$ с добавками B_2O_3 до 5 мол.% сравнима с величинами растворимости в калиевом криолите без добавок оксида бора в интервале температур от точки ликвидуса до 750 °С. При температурах выше 750 °С растворимости Al_2O_3 в борсодержащих расплавленных солях понижается.

– измерена электропроводность расплавленных солей $[\text{KF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$ и $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-KBF}_4(\text{B}_2\text{O}_3)$ ($\text{KO}=1,3$) с добавками соединений бора KBF_4 и B_2O_3 в температурном интервале от точки ликвидуса до $800\text{ }^\circ\text{C}$. Найдено, что:

а) добавка KBF_4 до 10 мол.% практически не влияет на электропроводность расплавов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ с низким KO ;

б) добавка B_2O_3 существенно снижает электропроводность расплавленной соли калиевого криолита KF-AlF_3 с низким KO , что указывает на взаимодействие B_2O_3 с KF-AlF_3 с образованием оксида алюминия, который находится в расплаве в виде оксифторидных комплексов.

– измерена плотность расплавленных солей KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,3$) с добавками KBF_4 в температурном интервале от точки ликвидуса до $800\text{ }^\circ\text{C}$. Добавка KBF_4 до 8 мол.% понижает плотность расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ с низким KO , что является благоприятным фактором при использовании такой расплавленной соли в качестве флюса.

2. На основании исследований фазовых равновесий систем $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$, $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-KBF}_4$, $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и их плотности можно заключить, что расплавленные соли на основе калиевого криолита KF-AlF_3 с криолитовым отношением 1,3-1,5 могут использоваться в качестве флюсов при получении сплавов Al-B .

Кроме протекторной функции такие расплавленные соли обладают:

– более эффективной рафинирующей способностью по сравнению с известными хлоридно-фторидными флюсами вследствие хорошей растворимости в них оксида алюминия, который всегда находится на поверхности алюминия либо образуется в процессе получения сплава Al-B (в случае использования в качестве исходного сырья B_2O_3);

– невысокой плотностью по сравнению с алюминиевым расплавом, что обеспечивает быстрое разделение металлического сплава и солевой части;

– низкой температурой плавления, что способствует повышению текучести флюса и усилению его протекторной функции, при этом возможно уменьшение

толщины слоя расплавленного флюса над сплавом, который затрудняет передачу тепла из-за накапливающегося в расплавленной соли шлака (оксида алюминия), являющегося хорошим теплоизолятором.

3. Составы расплавленных солей, рекомендуемые для практического использования в качестве флюсов в алюмотермии и в качестве электролитов при электролитическом получении сплавов Al-B представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Составы криолитовых расплавов с борсодержащими добавками, рекомендуемые для практического использования

Базовый состав расплавленной соли (мол.%)	Концентрация борсодержащей добавки (мол.%)	Интервал рабочих температур	Растворимость Al_2O_3
KF(57-60)-AlF ₃ (43-40)	KBF ₄ 0-10	620-800°C	До 8 мас.%
	B ₂ O ₃ 0-5	620-800°C	До 5 мас.%
KF(40-44)-NaF(15.8-16.0)-AlF ₃ (43-40)	KBF ₄ 0-10	800-900°C	До 8 мас.%

ГЛАВА 3. СТРУКТУРА БОРСОДЕРЖАЩИХ КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ

3.1 Современные представления о структуре расплавов, содержащих B_2O_3

Оксид бора относится к классу оксидных стекол, структурные особенности которого влияют на процессы его растворения и взаимодействия с расплавленными фторидными солями. Многочисленные исследования боратных стекол указывают на то, что основой структуры стеклообразного B_2O_3 являются планарные тригональные структурные единицы BO_3 [22, 23, 51-55]. Расхождения известных моделей стеклообразного B_2O_3 касаются, в основном, способа сочленения групп BO_3 . В моделях Krogh-Мое и Warren [54] предполагается, что одним из главных структурных мотивов стеклообразного B_2O_3 являются бороксольные кольца B_3O_6 . При повышении температуры концентрация бороксольных групп в расплавленном B_2O_3 значительно падает, и структура расплава представляет собой, главным образом, треугольники BO_3 , соединенные в неупорядоченную сетку (модель непрерывной сетки из BO_3 треугольников [55]). При введении в стеклообразный оксид бора модифицирующих добавок других оксидов структура боратных стекол осложняется тем, что атомы бора могут находиться как в тройной, так и в четверной координации по кислороду. В пространственной структуре стекол, содержащей 70-90 мол.% фторидов, присутствует собственная фторидная анионная сетка, оксифторидных и оксидных групп, т.е. происходит постепенный переход:



Соотношение количеств В(III) и В(IV) в структуре стекла, а также образование В-Ф связи зависит от соотношения концентраций оксидов и фторидов.

Таким образом, особенности фторсодержащих боратных стекол

закljučаются в том, что, во-первых, координационное состояние бора может меняться, и, во-вторых, ионы фтора могут входить в координационное окружение бора.

Результаты Раман спектроскопических исследований расплавленной системы B_2O_3 -KF с концентраций KF более 30 мол.%, полученные авторами [56], показали, что в диапазоне высоких концентраций KF происходит дезинтеграция боросольных колец, специфичных для расплавленного стекла B_2O_3 , на мелкие фрагменты.

Авторы [57], исследуя систему Na_3AlF_6 - $Na_2B_4O_7$ методами ДТА, РФА, ИК и Раман-спектроскопическим анализом, обнаружили, что увеличение концентрации Na_3AlF_6 приводит к уменьшению количества групп $[BO_4]$ и возможному образованию BF_4^- и $[BO_3F]$. Тем не менее, указывается на то, что присутствие в криолитовом расплаве оксифторидных боратных комплексов все еще остается дискуссионным.

Следует отметить, что вещества, в состав которых входят сложные комплексные анионы В-О-Ф, синтезированы и устойчивы при нормальных условиях. Кристаллический $K_3B_3O_3F_6$ был получен из расплава KF-KBF₄- B_2O_3 при температурах 390-440 °С и высокотемпературным способом [58]. Также сообщается [59] о синтезе соединения $Na_3B_3O_3F_6$ при взаимодействии $NaNH_2$ и H_3BO_3 при 100 °С.

Образование фтороксоборатных комплексов в системах KF- Na_2O -KBF₄ и FLINAK- Na_2O -KBF₄ исследовали в работе [57] с помощью вибрационной спектроскопии (Раман и ИК) в твердой и жидкой фазах. Ионы $B_2OF_6^{2-}$ и $B_3O_3F_6^{3-}$ были идентифицированы в образцах с различным молярным отношением кислорода к бору.

Основываясь на измерениях плотности, вязкости, рентгеновского и ИК анализа системы FLINAK- B_2O_3 [20], был сделан вывод, что компоненты реагируют с образованием KBO_4 , $K_2B_4O_7$ и BF_3 или KBF₄. Однако KBF₄ не наблюдался в ИК спектрах. Тем не менее, в тройной системе FLINAK-KBF₄- B_2O_3 образуются два соединения в зависимости от молярного отношения бора и

кислорода (nB/nO): $K_2B_2OF_6$ при $nB/nO \geq 2$ и $K_3B_3O_3F_6$ при $nB/nO \approx 1$.

Возникает вопрос о механизме взаимодействия B_2O_3 с расплавленными натриевым и калиевым криолитами с низким КО при температурах ниже $800^\circ C$. Возможно ли образование бороксифторидных соединений, или реакция полностью протекает с образованием метаборатов и BF_3 , как это происходит, по данным [30], в натриевом криолите Na_3AlF_6 при $1000^\circ C$

3.2 Раман-спектроскопические исследования борсодержащих криолитов $[KF-AlF_3]-KBF_4(B_2O_3)$ и $[KF-NaF-AlF_3]-KBF_4(B_2O_3)$

Чтобы прояснить процессы, происходящие при химическом взаимодействии B_2O_3 и KBF_4 с расплавленным калиевым и калий-натриевым криолитами с $КО=1,3-1,5$, было проведено исследование этих образцов методом Раман-спектроскопии.

Раман спектры отдельных соединений и образцов криолитов ($KF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3$) с добавками B_2O_3 и KBF_4 представлены на рисунках 3.1 и 3.2, соответственно.

Согласно литературным данным [60], интенсивная полоса при 545 см^{-1} на спектре $KF-AlF_3$ (рисунок 3.1, линия 3) соответствует симметричным колебаниям ν_1 аниона AlF_6^{3-} . Полосы при 228 и 325 см^{-1} также можно отнести к колебаниям ν_6 и ν_5 AlF_6^{3-} . Полоса при 158 см^{-1} принадлежит фоновым колебаниям. При введении KBF_4 в $KF-AlF_3$ (рисунок 3.1, линия 2) на спектре проявляется характерная полоса при 773 см^{-1} , соответствующая колебаниям BF_4^- .

Полученный спектр B_2O_3 представлен на рисунке 3.2 (линия 1). Наблюдается интенсивная полоса при 808 см^{-1} , что совпадает с литературными данными. Известно [22, 23], что Раман-спектр B_2O_3 содержит интенсивную полосу при 808 см^{-1} , положение которой соответствует симметричным колебаниям растяжения бороксольных колец B_3O_6 в слоистой стеклянной сетке (кислородное координационное число вокруг бора 3), в которой все атомы кислорода соединяются.

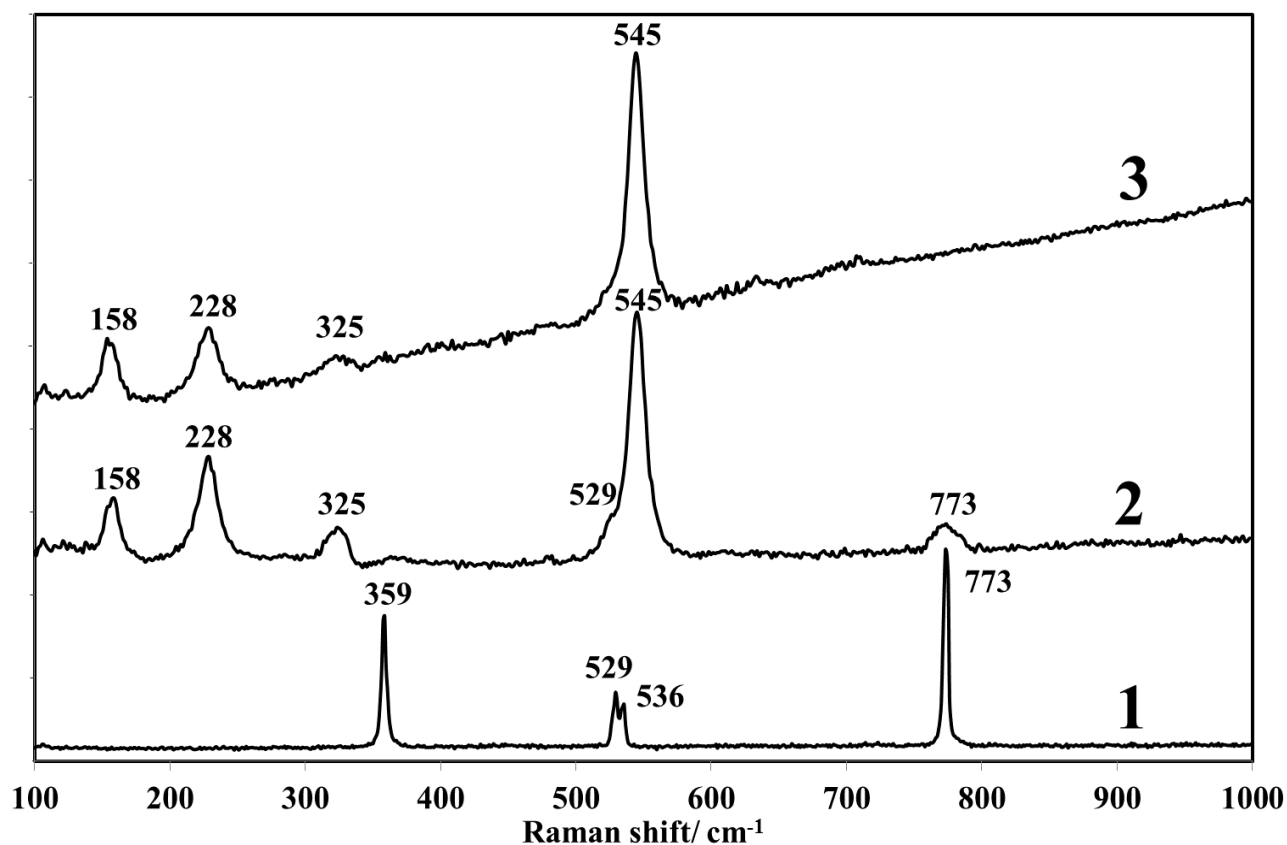


Рисунок 3.1 - Раман спектры образцов KBF_4 и калиевого криолита с добавками KBF_4 : 1 - KBF_4 ; 2 - $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ ($\text{KO}=1,5$); 3 – KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,5$)

В зарегистрированном спектре образца $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (рисунок 3.2, спектр 2) полоса при 808 см^{-1} не была обнаружена, что указывает на разрушение сетчатой структуры стекла и структурные превращения борксолевых колец. Однако появляется интенсивная полоса при 790 см^{-1} . Авторы [22], исследуя стекла $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Me}_2\text{O}$ (Me - щелочной металл), связали уменьшение частоты колебаний от 808 см^{-1} до 770 см^{-1} с увеличением координационного числа кислорода вокруг бора и образованием тетраэдрических групп BO_4 . В то же время введение ионов фторида в B_2O_3 приводит к исчезновению полосы 808 см^{-1} и появлению новой полосы в области $760\text{-}780\text{ см}^{-1}$ [61]. Отмечено, что наиболее вероятно, будет сформирована структурная единица, в которой замещение одного из мостикового кислорода фтором приводит к разрушению сетки боратного стекла. Таким образом, смещение полосы, характерной для B_2O_3 , с 808 см^{-1} в сторону более низких частот может быть связано как с увеличением координационного числа

бора по кислороду, так и с внедрением ионов F, замещающих O.

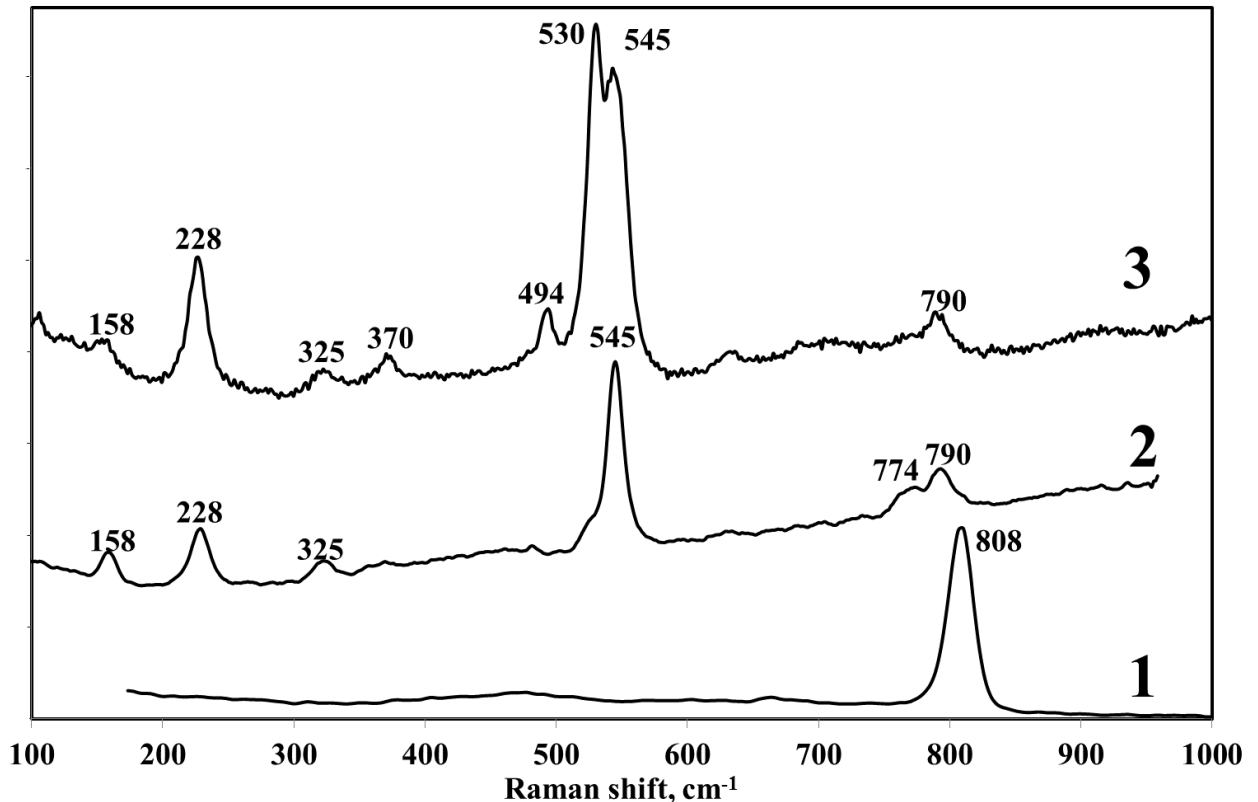


Рисунок 3.2 - Raman спектры образцов B_2O_3 и калиевого криолита с добавками B_2O_3 и Al_2O_3 : 1 - B_2O_3 ; 2 - $KF-AlF_3-B_2O_3$ (KO=1,5); 3 - $KF-AlF_3-B_2O_3-Al_2O_3$ (KO=1,5)

Соответственно, можно предположить, что наблюдаемая полоса при 790 см^{-1} в спектре $KF-AlF_3-B_2O_3$ (рисунок 3.2, спектр 2) может относиться к колебаниям фтороксиборатной группы $[BO_xF_{4-x}]$, которая является искаженным тетраэдром.

Полоса при 774 см^{-1} , перекрывающаяся полосой 790 см^{-1} в спектре $KF-AlF_3-B_2O_3$ (рисунок 3.2, спектр 2), может быть отнесена к полностью симметричному колебанию ν_1 тетраэдрического аниона BF_4^- [57]. Отметим, что полоса (773 см^{-1}), относящаяся к колебаниям иона BF_4^- , была обнаружена в образцах KBF_4 (рисунок 3.1, спектр 1) и $KF-AlF_3-KBF_4$ (рисунок 3.1, спектр 2).

Тем не менее, в системе $KF-AlF_3-B_2O_3-Al_2O_3$, в присутствии Al_2O_3 , наблюдается исчезновение полосы при 774 см^{-1} (рисунок 3.2, спектр 3).

В спектре образца калий-натриевого криолита NaF-KF-AlF_3 , приведенного на рисунке 3.3 (линия 1), наблюдается интенсивный дублет полос (545 и 558 cm^{-1}). Это соответствует полностью симметричному колебанию ν_1 аниона AlF_6^{3-} в присутствии катионов калия и натрия. Положение полос хорошо согласуется с Раман данными, полученными для твердых криолитов K_3AlF_6 и Na_3AlF_6 [60].

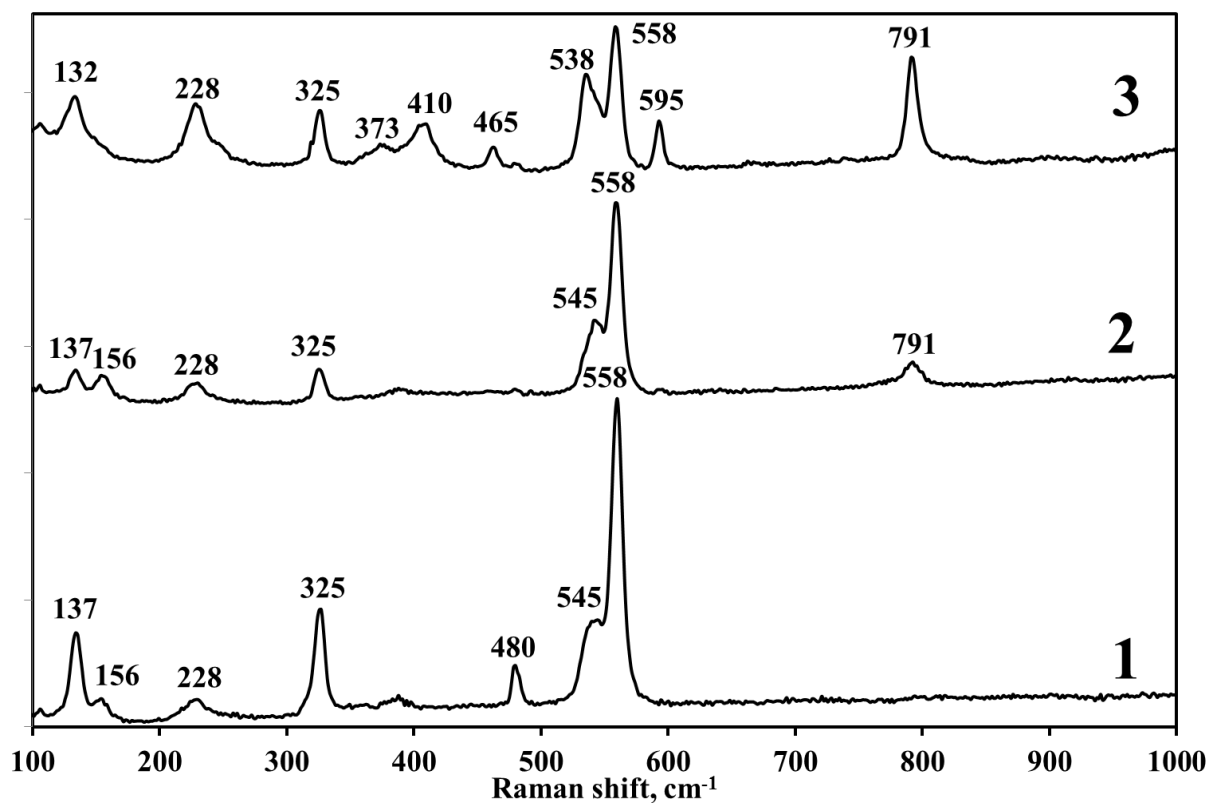


Рисунок 3.3 - Раман спектры образцов калий-натриевых криолитов ($\text{KO}=1,5$) с добавками B_2O_3 и Al_2O_3 :

1 - KF-NaF-AlF_3 , 2 - $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, 3 - $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

В образце $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (рисунок 3.3, спектр 2) была получена полоса при 791 cm^{-1} , относящаяся к структурной фтороксоборатной группе. Наличие полосы, соответствующей BF_4^- в области 770 cm^{-1} , не наблюдалось.

Добавление Al_2O_3 к системе $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ приводит к относительному увеличению интенсивности полосы 791 cm^{-1} и появлению новых полос при 595 , 465 , 410 и 373 cm^{-1} (рисунок 3.3, спектр 3). Повышенная интенсивность полосы 791 cm^{-1} , приписываемая фтороксоборатам, может быть объяснена перекрестным

соединением групп алюминий-кислород и бор-кислород, в соответствии с данными [62].

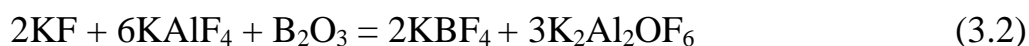
Вибрационные полосы при 595 см^{-1} и в диапазоне $370\text{-}470 \text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к образованию анионов фторооксоалюмината [61, 63]. Согласно работе [63], в которой изучали алюмобораты, многочисленные колебания многогранников AlO_x находятся в диапазоне между 100 и 900 см^{-1} , особенно часто такие колебания регистрировали в диапазоне 200 и 550 см^{-1} .

Таким образом, можно сделать вывод, что криолитовые системы KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 с добавками KBF_4 представляют собой ионные расплавы, состоящие из K^+ , Na^+ , BF_4^- , AlF_6^{3-} и, возможно, AlF_4^- . Однако, при введении B_2O_3 в криолитовые расплавы происходит взаимодействие с образованием новых продуктов - тетраборатов и фтороксоборатов.

3.3 Механизм взаимодействия B_2O_3 с криолитовыми расплавами

3.3.1 Взаимодействие с калиевым криолитом

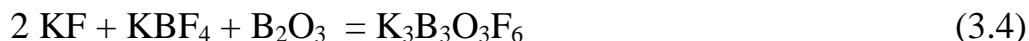
Мы предполагаем, что первоначально при взаимодействии B_2O_3 и KF-AlF_3 происходит образование KBF_4 и Al_2O_3 . Поскольку установлено [64], что Al_2O_3 , растворенный в криолитах с низким KO , находится в форме фторооксоалюминатных комплексов $[\text{Al}_2\text{OF}_6]^{2-}$, а калиевый криолит KF-AlF_3 с $\text{KO} = 1,3\text{-}1,5$ можно представить в виде смеси KF и KAlF_4 , то эту реакцию можно выразить следующим уравнением:



Реакция (3.2) происходит до тех пор, пока расплав не становится насыщенным по оксиду алюминия.

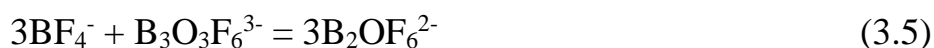
При дальнейшем добавлении оксида бора начинается взаимодействие B_2O_3 с KBF_4 , который является продуктом реакции (3.2). В результате образуются

фтороксоборатные соединения $K_2B_2OF_6$ и $K_3B_3O_3F_6$. Эти реакции можно представить следующими уравнениями:



Термодинамическая вероятность образования этих фтороксоборатных соединений, подтвержденная экспериментальными данными, была описана словацкими учеными в работе [20].

Равновесие между различными борсодержащими ионами, устанавливающееся в расплавленной смеси, может быть представлено как:



Суммарное уравнение реакции, описывающее взаимодействие B_2O_3 с расплавленным $KF-AlF_3$, можно представить, как:



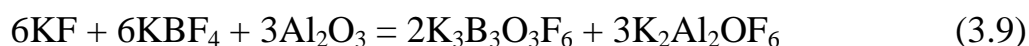
где n , m и x , y , z - стехиометрические коэффициенты, $2m$ - число молей Al , $2n$ - число молей B , при этом $m \geq n \geq m/3$. Количество молей Al определяется растворимостью оксида алюминия в расплавленном криолите. Число молей B связано с x , y , z соотношением:

$$2n = x + 2y + 3z, \quad (3.7)$$

то есть x , y , z зависят от концентрации B_2O_3 и температуры. Можно также сказать, что содержание различных ионов бора в расплаве так же определяется растворимостью оксида алюминия, величина которой зависит от КО и температуры.

Тот факт, что количество образующегося KBF_4 уменьшается, а количество фтороксоборатов увеличивается с увеличением содержания B_2O_3 в расплавленной смеси $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, хорошо согласуется с данными ТА системы $[\text{KF-AlF}_3]\text{-B}_2\text{O}_3$ (рисунок 2.10). Как было показано в главе 2, добавки KBF_4 резко увеличивают температуру ликвидуса квазибинарной системы $[\text{KF-AlF}_3]\text{-KBF}_4$. Такая же тенденция изменения температуры ликвидуса наблюдается при введении первых порций B_2O_3 в расплав KF-AlF_3 , что косвенно свидетельствует в пользу образования KBF_4 . Однако по мере того, как содержание B_2O_3 в расплаве увеличивается, концентрация частиц KBF_4 падает, что влияет на уменьшение температуры ликвидуса из-за появления легкоплавких фтороксоборатов в расплавленной смеси. Действительно, соединения $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ и $\text{K}_2\text{B}_2\text{OF}_6$ синтезированы, и их температура плавления равна 432 и 335 °С [65], соответственно.

Предложенный механизм химического растворения B_2O_3 в легкоплавком калиевом криолите также подтверждается тем фактом, что растворимость Al_2O_3 в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ возрастает в присутствии B_2O_3 , как следует из полученной фазовой диаграммы (рисунок 2.14). По нашим данным, растворимость Al_2O_3 в расплаве $[\text{KF-AlF}_3]\text{-KBF}_4$ в присутствии 3 мол.% KBF_4 увеличивается почти в два раза по сравнению с KF-AlF_3 ($\text{КО} = 1,3\text{-}1,5$) при 750 °С. Таким образом, взаимодействие оксида алюминия с расплавом $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ приводит к образованию фтороксоборатов и фтороксоалюминатов:



Растворение оксида алюминия происходит до тех пор, пока не будет израсходован весь KBF_4 . После этого расплав становится насыщенным по оксиду алюминия, и, как следствие, температура ликвидуса системы $[\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3]\text{-Al}_2\text{O}_3$ резко возрастает (рисунок 2.14).

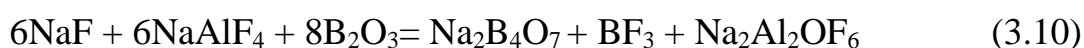
3.3.2 Взаимодействие с калий-натриевым криолитом

Данные Раман спектроскопии и физико-химических исследований указывают на различие механизмов взаимодействия калиевого криолита и калий-натриевого криолита с B_2O_3 :

- в Раман спектре закаленного расплава $KF-NaF-AlF_3-B_2O_3$ (рисунок 3.3) не обнаружена полоса в диапазоне 770 см^{-1} , приписываемая ионам BF_4^- ;

- добавление Al_2O_3 , к расплаву $KF-NaF-AlF_3-B_2O_3$, приводит к резкому повышению температуры ликвидуса в отличие от системы $KF-AlF_3-B_2O_3$ (рисунок 2.14).

Следует отметить, что из-за того, что добавки NaF значительно увеличивают температуру ликвидуса в системе $KF-NaF-AlF_3$, образцы $KF-NaF-AlF_3-B_2O_3$ для Раман спектроскопии были получены при температуре на 50 градусов выше, чем в случае с системой $KF-AlF_3-B_2O_3$, что, несомненно, приводит к более активному термическому разложению щелочного тетрафторобората. Кроме того, как показали исследования [20, 27], $NaBF_4$ активно разлагается при более низких температурах, чем KBF_4 , а B_2O_3 растворяется в расплавленных щелочных фторидах с образованием $Me_2B_4O_7$ ($Me = Na, K$). Термическое разложение $NaBF_4$ и, возможно, частично KBF_4 , приводящее к уменьшению их концентрации в расплаве, объясняет, почему ионы BF_4^- не были обнаружены в образце $KF-NaF-AlF_3-B_2O_3$ методом Раман спектроскопии. Однако невозможно полностью исключить присутствие BF_4^- в расплаве, поскольку количество KF и $KAlF_4$ велико. Поэтому можно предположить, что взаимодействие B_2O_3 с расплавленной смесью $KF-NaF-AlF_3$ проходит с образованием фтороксборатов калия по уравнению (3.6) и тетрабората натрия по следующему уравнению:



Поскольку температура плавления $Na_2B_4O_7$ - $741\text{ }^\circ\text{C}$, то он, вероятнее всего, хорошо растворим в расплаве калий-натриевого криолита при температуре выше

800 °С и, следовательно, не оказывает существенного влияния на температуру ликвидуса в системе KF-NaF-AlF₃-B₂O₃. Заметим, что ход линии ликвидуса в этой системе подобен ликвидусу системы KF-AlF₃-B₂O₃ (рисунок 1.8).

Изменение температуры ликвидуса в системе [KF-NaF-AlF₃-B₂O₃]-Al₂O₃ можно объяснить формированием тугоплавких веществ, таких как Na₂Al₂B₂O₇ (Na₂O • B₂O₃ • Al₂O₃) с температурой плавления 1100 °С. Таким образом, наряду с реакциями (3.2, 3.3 и 3.4) в присутствии NaF в расплавленной смеси криолитов может происходить следующее взаимодействие:



Соединение Na₂Al₂B₂O₇ плохо растворимо в расплавах криолита при температуре ниже 850 °С. Более того, многочисленные полосы в Раман спектре образца KF-NaF-AlF₃-B₂O₃-Al₂O₃ (рисунок 3.3), вероятно, относятся к колебаниям AlO_x и скрещиваемых групп AlO_x и BO_x, идентифицирующих образование сложных оксидов.

Полученные результаты опубликованы в работе [66].

Выводы по главе 3

1. Методом Раман спектроскопии исследованы образцы систем KF-AlF₃-KBF₄, KF-AlF₃-B₂O₃-Al₂O₃, KF-NaF-AlF₃-B₂O₃ и KF-NaF-AlF₃-B₂O₃-Al₂O₃.

На Раман спектре образца KF-AlF₃-KBF₄ проявляется полоса при 773 см⁻¹, характерная для колебаний симметричного тетраэдрического аниона BF₄⁻, а в спектре KF-AlF₃-B₂O₃ полосу при 790 см⁻¹ можно приписать колебаниям фтороксоборатной группы [BO_xF_{4-x}].

Добавление Al₂O₃ к системе KF-NaF-AlF₃-B₂O₃ приводит к относительному увеличению интенсивности полосы 791 см⁻¹, приписываемой фтороксоборатам, и появлению новых полос в интервале частот 370-600 см⁻¹, которые могут быть отнесены к образованию анионов фторооксоалюмината.

2. На основании анализа данных Раман спектров и ТА был предложен механизм взаимодействия B_2O_3 с расплавленными криолитами $KF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3$ ($KO = 1,3-1,5$).

Реакция протекает в две стадии:

- 1) с образованием KBF_4 и $K_2Al_2OF_6$;
- 2) с образованием фтороксоборатов $K_2B_2OF_6$ и $K_3B_3O_3F_6$ (при условии, что концентрация Al_2O_3 достигает значения растворимости).

Между борсодержащими анионами устанавливается равновесие, которое зависит от концентрации B_2O_3 и температуры.

В системе $KF-NaF-AlF_3-B_2O_3$, которая имеет температуру ликвидуса на 70 градусов выше по сравнению с $KF-AlF_3-B_2O_3$, наряду с KBF_4 и фтороксоборатами калия образуется $Na_2B_4O_7$.

3. Растворение Al_2O_3 в расплаве $KF-AlF_3-B_2O_3$ происходит с образованием фтороксоборатов и фтороксоалюминатов калия. Существование гомогенной области в системе $KF-AlF_3-B_2O_3-Al_2O_3$ при температуре до 750 °C предопределяет ее будущее промышленное применение.

Однако, при добавках Al_2O_3 в системе $KF-NaF-AlF_3-B_2O_3-Al_2O_3$ образуется плохо растворимое соединение $Na_2Al_2B_2O_7$.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ Al-B С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛЕГКОПЛАВКИХ КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ

4.1 Состав сплавов Al-B и методы их получения (литературный обзор)

Лигатура Al-B с общим содержанием бора 2-5% используются для рафинирования электротехнического алюминия. Введение бора, способствующего повышению электропроводности алюминия, поскольку он образует нерастворимые соединения с такими элементами, как титан, ванадий, хром, цирконий, часто являющимися примесями в алюминии. Бориды осаждаются в виде шлама, тем самым способствуя увеличению проводимости алюминия [1].

Введение бора в количестве 0,09-0,1% в качестве модифицирующей добавки способствует измельчению зерна сплава, так как он адсорбируется на границе растущего зерна и замедляет скорость роста кристаллов [67]. Причем, чем более равномерно распределены бор и его интерметаллиды по объему лигатуры, тем эффективнее ее рафинирующее и модифицирующее действие [2]

Бор используется как легирующая добавка в алюминиевые сплавы для улучшения литейных и механических (твердость, жаропрочность) свойств [68].

4.1.1 Фазовая диаграмма Al-B

Растворимость бора в алюминии очень мала, поэтому лигатурные сплавы Al-B неизбежно представляют собой композитную смесь из Al-B и боридов алюминия различного стехиометрического состава (AlB_2 , AlB_{10} , AlB_{12}). Фазовая диаграмма системы Al-B, построенная с помощью программы FactSage [69], приведена на рисунке 4.1. Три инконгруэнтно плавящиеся соединения – AlB_2 , AlB_{10} и AlB_{12} , имеют, соответственно, тетрагональную (α), орторомбическую (β) и гексагональную (γ) модификации.

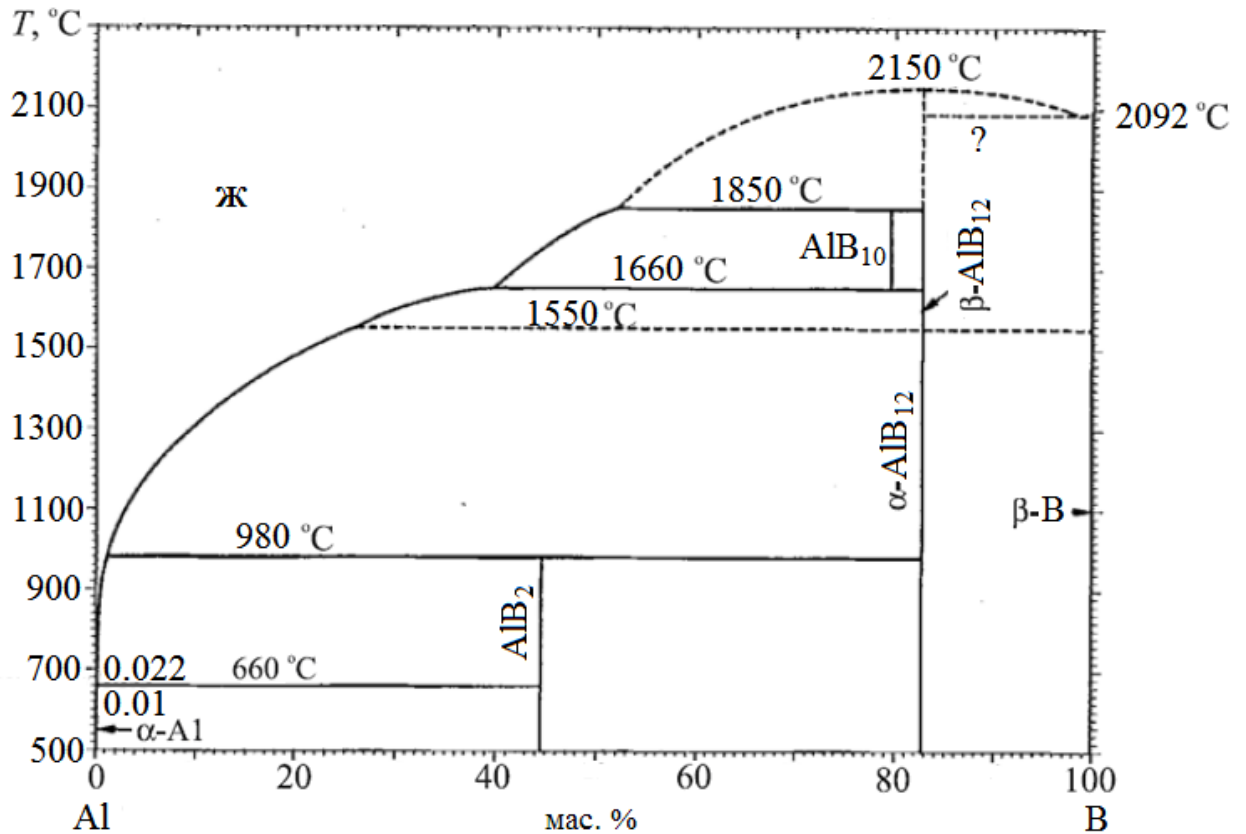


Рисунок 4.1 - Фазовая диаграмма системы Al–B [69, 79]

Попытки определить растворимость бора в жидком алюминии были сделаны еще в 1926 году [70, 71]. Сообщалось об эвтектике при температуре 565 °C и содержании бора 35 ат.%. Позднее [72, 73] было показано, что эвтектическая концентрация находится гораздо ниже. Об этом же свидетельствует экспериментально полученная часть фазовой диаграммы Al–B в области высоких концентраций алюминия (рисунок 4.2), которая построена по данным разных авторов [73-76]. Видно, что результаты, полученные разными исследователями и методами (методом насыщения [75] и дифференциальным термическим анализом [76]), несколько расходятся. В работах [69, 77] также отмечается сложность фазовой диаграммы Al–B и недостаточность ее исследования, что затрудняет оценку свойств соединений в данной системе. Наибольшие разногласия касаются области диаграммы, богатой по алюминию.

Авторы [77] исследовали фазовую диаграмму Al–B в области составов от 0,5 до 6,4 ат.% бора калориметрическим методом. Температура эвтектики по их

данном составила 660 °С при содержании В 0,055 ат.%. Эти результаты хорошо согласуются с данными работ [69, 74, 78]. Температура перитектической реакции разложения AlB_2 , по данным [77], составляет 914 °С. Авторы предположили, что кристаллизация AlB_2 начинается ниже температуры ликвидуса AlB_{12} .

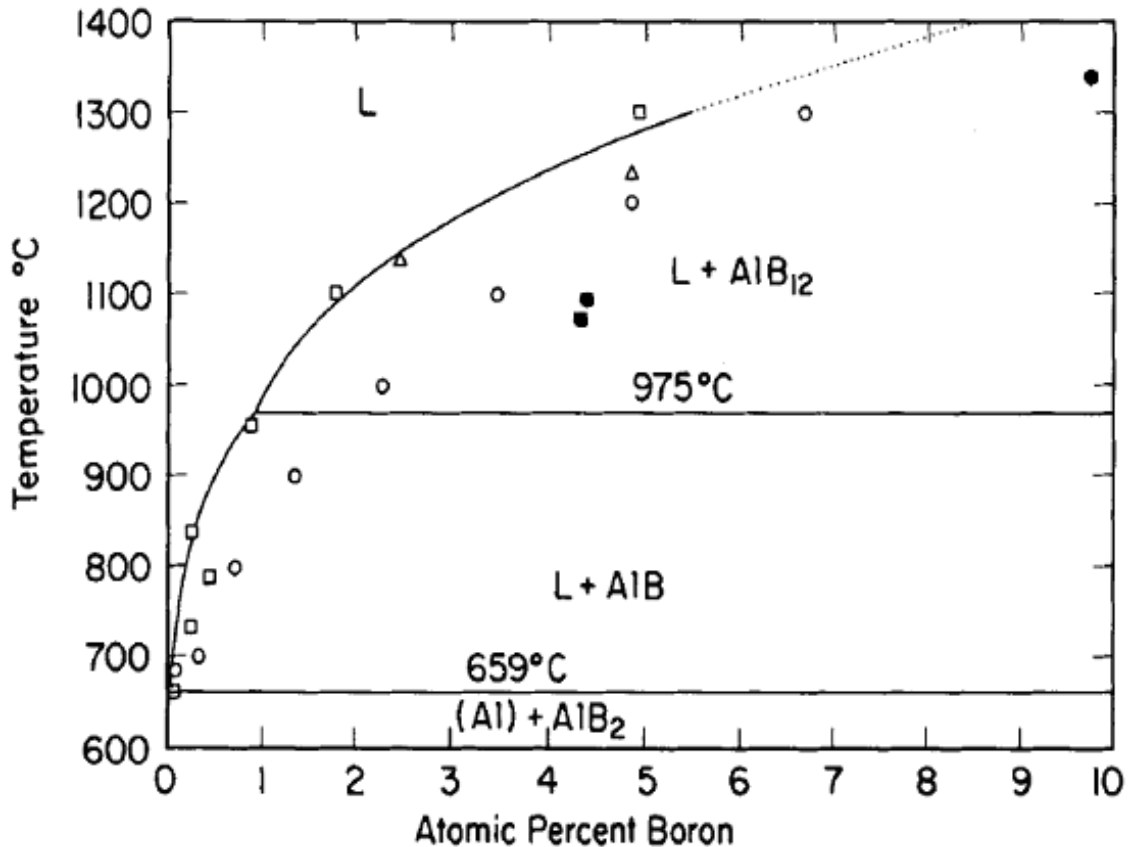


Рисунок 4.2 - Линия ликвидуса в системе Al-B: ●- [74], ○- [73], □- [75], Δ- [76]

Информация о перитектическом разложении AlB_2 при температуре 980 °С, как показано на диаграмме (рисунок 4.1), основана на измерениях методом термоанализа [74, 78].

Соединение AlB_{10} обычно представляют, как продукт реакции при 1660 °С [72]:



В настоящее время расчетная фазовая диаграмма системы Al-B [69],

представленная на рисунке 4.1, не претерпела существенных изменений и по-прежнему цитируется в работах, посвященных получению различных соединений Al–B [79, 80].

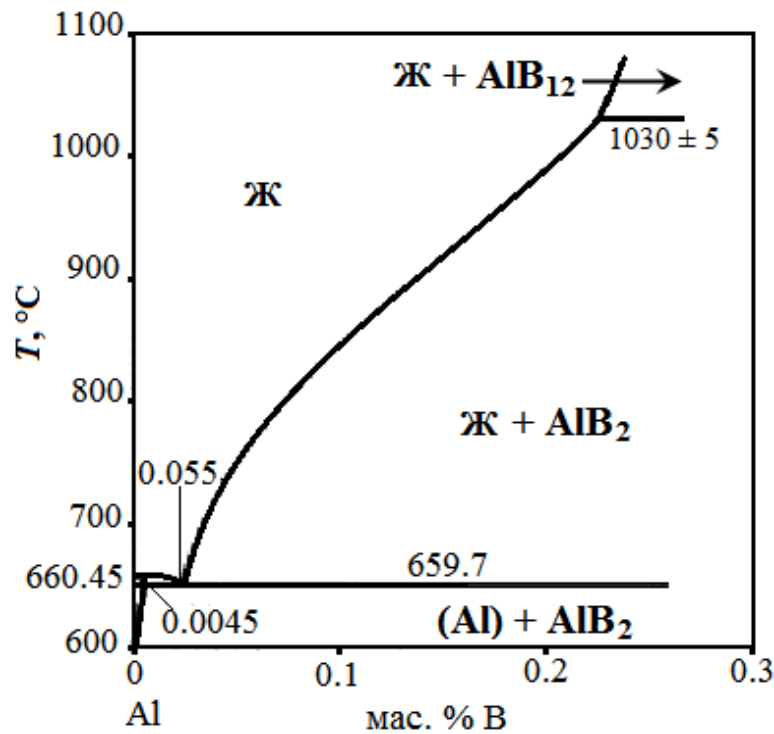


Рисунок 4.3 - Область фазовой диаграммы системы Al–B, богатой по алюминию [79]

Принятое значение температуры плавления элементарного бора составляет 2092 °C [69, 79, 80]. При этом по разным источникам оно составляет от 2030 до 2300 °C [69, 72]. Бор может существовать в виде комплексной (> 1100 °C) и простой (< 1100 °C) ромбоэдрической формах [81, 82].

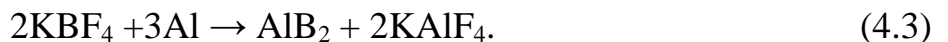
4.1.2 Методы получения лигатурных сплавов Al-B

Основные способы получения лигатурных алюминиевых сплавов – это сплавление чистых компонентов, либо восстановление соединений легирующего компонента [1, 2]. Для получения лигатуры Al-B наибольшее распространение получил метод алюмотермического восстановления борсодержащих соединений

как прямым сплавлением компонентов [35, 83-85], так и с использованием солевых флюсов [35, 86]. Известны также другие способы: карботермическое восстановление оксида бора в электродуговой печи в присутствии алюминия, электролиз расплавленных солей, содержащих кислородные соединения бора, самораспространяющийся высокотемпературный синтез и др.

Авторы обзора [2], обобщая научно-техническую литературу, отмечают, что на сегодняшний день наиболее распространенный способ получения лигатуры Al-B – это введение KBF_4 в расплав алюминия в индукционной печи. Отмечается, что основной недостаток способа – значительное превышение предельно допустимой концентрации выделяющихся вредных газообразных веществ.

В работе Virol [85] процесс взаимодействия KBF_4 с жидким Al описывается следующими реакциями:



Продукты реакции (4.2) KF и AlF_3 образуют калиевый криолит KAlF_4 . При восстановлении KBF_4 алюминием по реакциям (4.2 и 4.3) аморфный бор может оставаться в расплаве калиевого криолита. Плотности бора, жидкого KAlF_4 и алюминия существенно различаются, поэтому важными факторами, определяющими степень усвоения бора жидким или твердым алюминием, являются характер и длительность перемешивания реакционной смеси.

Авторы [84] исследовали получение сплавов Al-B восстановлением KBF_4 алюминием при предварительном перемалывании компонентов в мельнице и последующей выдержке при различных температурах. По данным ДСК и РФА было выяснено, что взаимодействие происходит с образованием диборида алюминия при температуре 875 °С.

Исследования авторов [87] показали, что лигатуру можно получать, используя более дешевый компонент B_2O_3 . Взаимодействие при сплавлении

протекает в несколько стадий. Первая – при температурах 700-850 °С:



При 875 °С образовавшийся В взаимодействует с избытком Al, образуя интерметаллид AlB₂:



Тем не менее, при температуре свыше 1000 °С образующийся по реакции (4.4) Al₂O₃ может взаимодействовать с B₂O₃ с формированием сложных оксидов Al₁₈B₄O₃₃ или Al₃B₂O₉ [87].

Для того, чтобы удалять Al₂O₃ из реакционной зоны, B₂O₃ вводили в смеси с криолитом, что позволило повысить усвояемость бора за счет растворения Al₂O₃ в криолитовом расплаве [87]. При выдержке реакционной смеси в соотношении KBF₄:Na₃AlF₆ = 2:1 в течение 5 мин при 800-850 °С была достигнута степень извлечения бора более 90%.

Наиболее критичный параметр процесса прямого сплавления Al и B₂O₃ – это растворимость бора в алюминиевой матрице. Авторам [88] удалось получить 2,14 мас.% В в Al. При этом отмечается, что наиболее важными параметрами процесса являются тип сплава (тип матрицы) и время выдержки, а температура выдержки и скорость охлаждения оказывают менее существенное влияние на количество В в лигатуре Al-B.

Необходимо отметить, что лабораторные исследования прямого алюмотермического восстановления борсодержащих добавок алюминием не привели к эффективным технологическим решениям. Прямое замешивание борсодержащих соединений в расплавленный Al при высоких температурах имеет ряд недостатков, включая низкий коэффициент извлечения, агломерацию боридных частиц в алюминии, образование сложных оксидов, загрязняющих реакционную смесь и т.д.

Использование солевых флюсов при получении лигатур Al-B по реакции восстановления борсодержащих соединений жидким алюминием позволяет значительно снизить температуру процесса и, соответственно, потери летучего борсодержащего компонента, повысить степень извлечения бора.

В качестве солевого флюса используют смеси галогенидных солей щелочных и щелочноземельных металлов. Такие смеси удобны потому, что на их основе можно получать композиции с регулируемой плотностью и температурой плавления. Наиболее часто применяются такие солевые композиции как NaCl – KCl, KCl – MgCl₂, NaF – AlF₃ [35].

В качестве покровных флюсов, которые создают химически пассивный защитный слой, предохраняющий алюминиевый расплав от окисления, как правило, применяется эвтектика NaCl – KCl, которая плавится при температуре 665 °С. Низкая температура плавления повышает текучесть флюса [89].

Плотность расплава флюса должна быть значительно меньше плотности алюминиевых сплавов, чтобы слой жидкого флюса мог располагаться на поверхности алюминия, защищая его от воздействия печных газов и воздуха [90]. Плотность жидкого флюса KCl-NaCl составляет 1.5-1.6 г/см³ при 700-800 °С, что значительно меньше плотности жидкого алюминия при таких же температурах.

Рафинирующее действие флюсов состоит в адсорбции и растворении загрязнений или в химическом взаимодействии флюса с примесями. Для лучшего выделения из расплавленного металла оксида алюминия, который всегда покрывает поверхность алюминия или образуется в результате взаимодействия алюминия с борсодержащими компонентами, флюс должен растворять оксид или хорошо смачивать. Фториды щелочных металлов способны растворять оксид алюминия и проникать в оксидные пленки. Это приводит к повышению смачиваемости, что способствует отделению оксидных включений от расплава и металлического алюминия от шлака. Фториды щелочных металлов действуют как поверхностно-активные вещества, снижающие поверхностное натяжение между флюсом и металлом, а также между флюсом и оксидами. Хлориды, также, как и AlF₃ и MgF₂, проявляют это свойство в значительно меньшей степени. Флюсы

могут содержать такие фториды, как: криолит (Na_3AlF_6); фторид кальция (CaF_2); силикофторид натрия (Na_2SiF_6). Их содержание во флюсах может достигать 20 % [89]. Однако фторидные соли щелочных металлов имеют высокую температуру плавления. Это приводит к утолщению пленки жидкого флюса, что ограничивает его применение. Традиционный покровный хлоридно-фторидный флюс содержит около 47,5 % NaCl , 47,5 % KCl и 5 % фторидной соли [89].

В работе [91] изучено действие одного из наиболее распространенных составов флюсов, включающего 39% NaCl , 50% KCl , 6,6% Na_3AlF_6 , 4,4% CaF_2 . Авторы указывают, что основная рафинирующая роль во флюсе принадлежит криолиту NaF-AlF_3 , что объясняется хорошей растворимостью в нем Al_2O_3 [92]. Однако в традиционных технологиях получения алюминиевых сплавов флюсы с небольшим содержанием криолита (6-10%) малоэффективны, поскольку при 720-800 °С в них растворяется всего 0.3-0.5 % Al_2O_3 [91]. Для производства алюминиевых сплавов и лигатур наиболее широкое применение получил флюс, содержащий 15-23% Na_3AlF_6 , 40-47% KCl и 30-38% NaCl .

В последнее время много работ посвящено оптимизации параметров процесса получения лигатуры Al-B при взаимодействии жидкого алюминия с расплавом KCl-KBF_4 [83-86, 93].

Диаграмма плавкости системы KCl-KBF_4 относится к типу эвтектической с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Эвтектическая точка диаграммы соответствует 483 °С и содержанию (мас.%) (18) KCl –(82) KBF_4 . Предельная растворимость KCl в KBF_4 составляет 88 мас.%, а KBF_4 в KCl – не выше 40 мас.%. Преимуществом данного способа является низкая рабочая температура.

В результате серии экспериментов по взаимодействию алюминия с KCl-KBF_4 , авторами [35] установлено, что при замешивании в жидкий KBF_4 при температуре 550 °С порошка алюминия происходит энергичная восстановительная реакция, соль нагревается до красного свечения, и бурно выделяется белый дым (AlF_3). При нагреве смеси солей KCl-KBF_4 до температуры 950 °С и выдержке при этой же температуре образования

характерного белого дыма не наблюдается. Только при контакте с алюминием выделяется дым, причем интенсивнее при повышении температуры расплава.

Недостатком использования KBF_4 в качестве борсодержащего сырья при получении сплавов Al-B является сложность управления алюмотермической реакцией, приводящей при локальных перегревах к высоким потерям бора в виде побочной реакции разложения KBF_4 до KF и BF_3 , а также необходимость переработки больших объемов отработанного флюса. Несмотря на это, на сегодняшний день алюмотермическая технология с применением солевых флюсов представляется наиболее энергоэффективной, поскольку не требует высоких энергозатрат на проведение электрохимических реакций восстановления бора из его соединений. Тем не менее, для масштабного получения лигатурных сплавов Al-B с воспроизводимыми характеристиками (содержание и распределение бора) необходим тщательный подбор оптимальных технологических режимов процесса.

Следует заметить, что способ получения лигатуры электролизом расплава, содержащего B_2O_3 , имеет неоспоримые преимущества: используется значительно более дешевый B_2O_3 , исключаются потери алюминия и легирующего компонента, а также, создаются условия для получения лигатур с меньшей концентрацией неметаллических включений и водорода [1]. Однако, разработки перспективного метода получения сплавов Al-B восстановлением B_2O_3 непосредственно в алюминиевом электролизере пока не увенчались успехом.

Авторы [67] проводили лабораторные исследования получения сплавов Al-B в условиях электролиза Эру-Холла в традиционном электролите с добавками B_2O_3 при 970 °С. Был получен сплав с максимальным содержанием бора 0,1 %. Тем не менее, отмечается, что добавки B_2O_3 приводят к заметному изменению смачиваемости катода.

В работах [1, 68] описано проведение испытаний в промышленных алюминиевых электролизерах. При введении B_2O_3 в электролизер была получена лигатура с содержанием бора 0,08-0,1%, при этом электролиз протекал стабильно. Однако, при попытках получить более насыщенную по бору лигатуру (0,15-0,18 %) процесс электролиза нарушался (повышались напряжение на ванне и

температура).

Состав солевого расплава и его физико-химические характеристики могут существенно изменить условия получения сплава Al-B.

В качестве альтернативных солевых флюсов могут быть использованы фторидные расплавленные соли KF-AlF₃, KF-NaF-AlF₃ с отношением мольных концентраций $x(\text{KF})/x(\text{AlF}_3)$ и $[x(\text{KF})+x(\text{NaF})]/x\text{AlF}_3$, изменяющемся в интервале 1,3-1,5. Расплавленные смеси KF-AlF₃ с мольным (криолитовым) отношением (КО) 1,3 имеют температуру плавления 617 °С, что ниже, чем температура плавления наиболее распространенного базового состава флюсов - эвтектики KCl-NaCl (665 °С), и, следовательно, положительно влияет на покровные свойства.

Неоспоримым преимуществом расплавленной соли KF-AlF₃ является то, что она - хороший растворитель оксида алюминия. Растворимость Al₂O₃ в расплаве KF-AlF₃ составляет 4.7-6.9 мас.% в интервале температур 700-800 °С [8]. Таким образом, расплавы на основе калиевого криолита могут быть использованы в качестве среды-электролита для проведения электролитического восстановления борсодержащих добавок.

Влияние добавок KBF₄ и В₂O₃ на физико-химические свойства фторидных расплавленных солей KF-AlF₃, KF-NaF-AlF₃ было исследовано в главах 1 – 3, что позволило выбрать составы, подходящие для получения сплавов Al-B как алюмотермическим, так и электролитическим методами.

Таким образом, были поставлены задачи:

- провести лабораторные испытания и выяснить оптимальные параметры получения лигатурных сплавов Al-B методом алюмотермического восстановления борсодержащих компонентов KBF₄ и В₂O₃ с использованием легкоплавких расплавленных солевых флюсов KF-AlF₃ и KF-NaF-AlF₃;

- провести лабораторные испытания и определить принципиальную возможность получения сплавов Al-B электролитическим восстановлением борсодержащего компонента В₂O₃ с использованием электролитов на основе калиевого криолита.

4.2 Исследование процесса получения сплавов Al-B методом алюмотермического восстановления KBF_4 и B_2O_3 в среде расплавов KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3

4.2.1. Выбор состава флюсов

Исследования физико-химических свойств солей KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 с $\text{KO}=1,3-1,5$, содержащих KBF_4 и B_2O_3 [40, 41] показали, что добавка KBF_4 значительно повышает температуру ликвидуса расплавов калиевого и калий-натриевого криолитов. Так, температура ликвидуса KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,3$) с добавкой 5 и 10 мол.% KBF_4 составляет 663 и 764 °С, соответственно. Тем не менее, растворимость Al_2O_3 в расплавах KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 практически в 2 раза выше, чем в этих же расплавах без добавок KBF_4 [41].

Также было выяснено [94, 95], что поведение B_2O_3 в расплавах криолитов имеет свои особенности. Температура ликвидуса квазибинарной фазовой диаграммы $[\text{KF-AlF}_3]-\text{B}_2\text{O}_3$ с $\text{KO}=1,3$ и содержанием B_2O_3 до 10 мол.% не превышает 660 °С. При этом растворимость Al_2O_3 в этой системе достаточно высокая и составляет около 4,0 мол.% при 750 °С.

Таким образом, для исследования процесса алюмотермического получения лигатуры Al-B были выбраны солевые флюсы KF-AlF_3 с $\text{KO}=1,3$ и 1,5 и KF-NaF-AlF_3 с $\text{KO}=1,5$. В качестве борсодержащего компонента испытывали соединения KBF_4 и B_2O_3 . Кроме того, для сравнительного анализа действия флюсов на основе калиевого криолита были проведены при таких же экспериментальных условиях опыты с использованием традиционных флюсов KCl-NaCl-KF . Основное преимущество хлоридно-фторидных флюсов заключается в том, что их можно использовать при высоких температурах (900-950 °С) вследствие невысокой летучести. Состав исследуемых в качестве флюсов криолитовых смесей приведен в Таблице 4.1. Там же указана рабочая температура процесса, которую обеспечивают флюсы выбранного состава в присутствии компонентов KBF_4 или B_2O_3 .

Таблица 4.1 Состав флюсов и борсодержащих добавок

№	Состав флюса, (мас. %)	КО	Борсодержащая добавка, (мас. %)	$T_{\text{раб}}, ^\circ\text{C}$
1	(48)KF–(52)AlF ₃	1.3	(1–6) KBF ₄	710
2	(51)KF–(49)AlF ₃	1.5	(1–10) B ₂ O ₃	800
3	(16)NaF–(44)KF–(40)AlF ₃	1.5	(0.5–5) KBF ₄	850
4	(40)KCl–(40)NaCl–(20)KF	-	(0.5–5) KBF ₄	900-950

4.2.2. Методика проведения алюмотермического восстановления

Алюмотермический синтез проводили в процессе плавления алюминия под солевым флюсом с последующим порционным введением KBF₄ или B₂O₃ в реакционную зону.

Для отработки методики получения сплава Al-B были проведены предварительные эксперименты с использованием флюса, состоящего из эквимольной смеси KCl-KF, целью которых было выяснение оптимальных параметров синтеза (способа загрузки компонентов, перемешивания, длительности) в лабораторных условиях [96, 97].

Были рассмотрены два способа смешения и загрузки компонентов:

Способ 1 - Солевой флюс, борсодержащий компонент и алюминий смешивали в тигле при комнатной температуре, затем смесь плавил при заданной температуре. После плавления начинали перемешивание.

Способ 2 - Солевой флюс и алюминий плавил, затем начинали перемешивание. Борсодержащую добавку вводили порционно.

Влияние способа смешения и загрузки компонентов и длительности синтеза на содержание бора в полученном алюминии при разных способах смешивания компонентов показано на рисунках 4.4 и 4.5. Наибольшее содержание бора достигается в сплавах Al-B, полученных в результате порционного введения KBF₄ в солевой флюс.

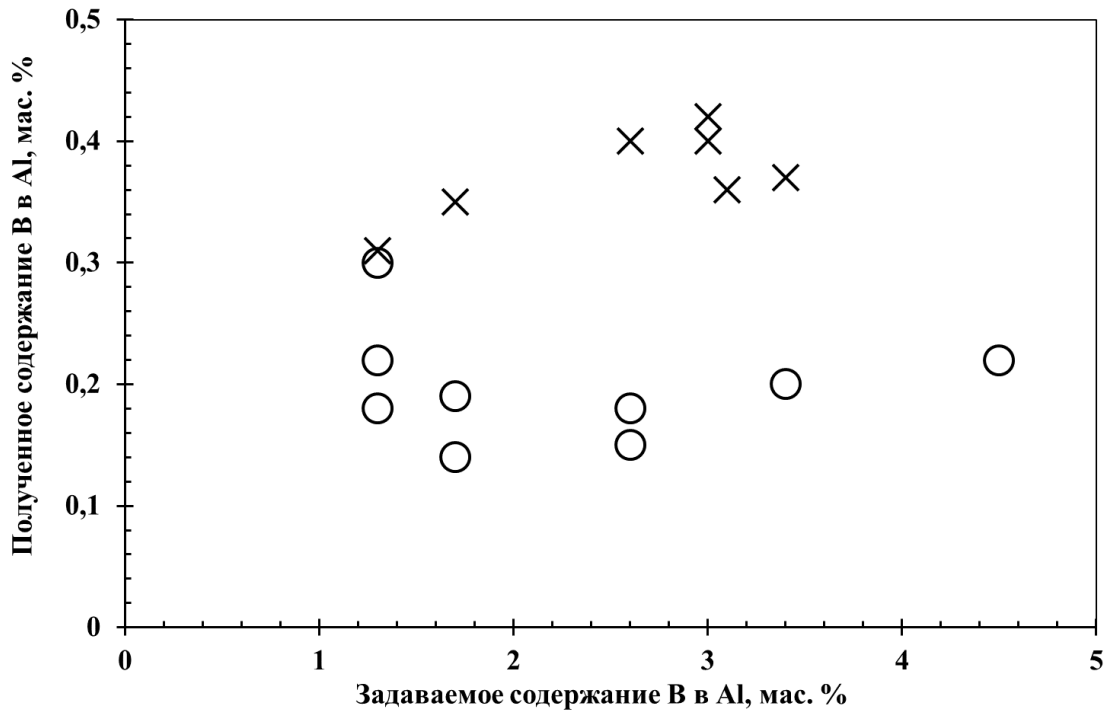


Рисунок 4.4 – Соотношение между количеством вводимого в солевой расплав бора и полученным в сплаве Al-B: ○– Способ 1, x– Способ 2.

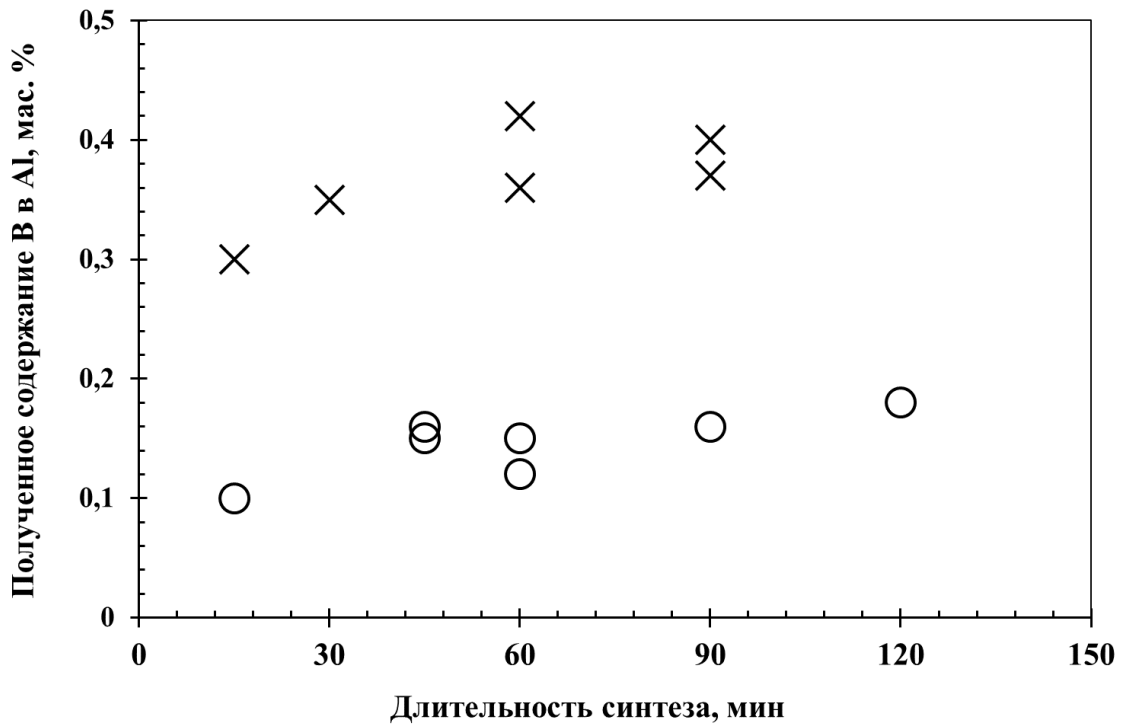


Рисунок 4.5 – Влияние длительности синтеза: ○– Способ 1, x– Способ 2.

Как следует из рисунка 4.5, длительность синтеза 30-40 минут при температурах 700 – 850 °С достаточна для получения максимального насыщения алюминия по бору.

Скорость перемешивания не должна превышать 700 об/мин, так как энергичное перемешивание расплава в лабораторной ячейке приводит к снижению содержания бора в сплавах вследствие окисления бора и разбрызгивания расплава. Однако, снижение скорости перемешивания ниже 100 об/мин способствует неравномерному распределению бора в сплавах.

Таким образом, были выбраны режимы получения сплава Al-B, которые сохранялись во всех экспериментах: способ - порционная загрузка компонента в расплавленный алюминий, находящийся под флюсом, скорость перемешивания расплавленной смеси – 400 об/мин, длительность синтеза – 30 мин.

Схема экспериментальной ячейки для алюмотермического получения сплавов Al-B приведена на рисунке 4.6

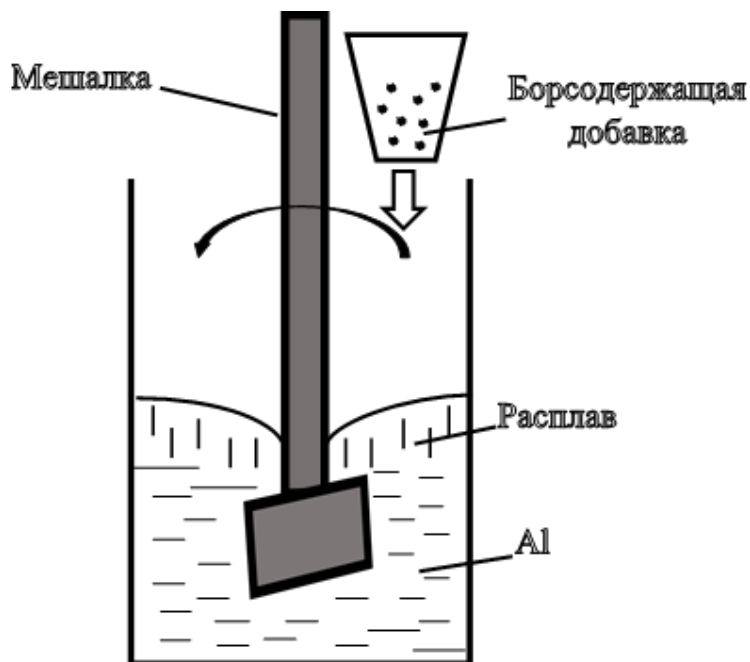


Рисунок 4.6 – Лабораторная ячейка для алюмотермического восстановления

Солевой флюс, массой 80 г, загружали в контейнер (стеклоуглерод), помещали в печь и нагревали до рабочей температуры. Алюминий (гранулы)

загружали небольшими порциями (общая масса алюминия составляла от 5 до 20 г.). В тигель с расплавленными флюсом и алюминием вводили рассчитанное количество борсодержащей добавки (KBF_4 , B_2O_3) и опускали графитовую мешалку. После эксперимента жидкий флюс и металлический сплав сливали в массивную стальную изложницу. После охлаждения из королька сплава изготавливали шлиф для определения содержания и распределения бора методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионного микрорентгенофазового (EDX) анализа. Для этого использовали рентгенофазовый и микрорентгено-структурный анализатор DMAX-2500 (Rigaku, Japan) и сканирующий электронный микроскоп JMS-5900LV с микроанализатором INCA Energy 200 и энергодисперсионным микроанализатором INCA Wave 250 (JEOL, UK). Элементный анализ сплавов Al-B осуществляли спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP) при помощи оптического эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo «ThermoScientific».

4.2.3 Результаты алюмотермического получения сплава Al-B

Было проведено 4 серии экспериментов по алюмотермическому восстановлению бора из KBF_4 и B_2O_3 с использованием солевых флюсов на основе калиевого, смеси калиевого и натриевого криолитов и хлоридно-фторидных. Количество загружаемых борсодержащих добавок в расчете на элементарный бор и температура проведения эксперимента для каждой серии опытов указаны в таблице 4.2. Там же приведены результаты химического анализа и расчет степени извлечения бора из его соединений.

Соотношение между количеством вводимого в солевой расплав бора и полученным в сплаве Al-B для всех проведенных экспериментов показано на рисунке 4.7. Максимальное количество бора (1,5%) в сплаве Al-B было получено при восстановлении KBF_4 (3% B) алюминием в среде KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,3$) при 710°C .

Таблица 4.2. Степень извлечения бора при алюмотермическом восстановлении с использованием флюсов на основе калиевого и смеси калиевого и натриевого криолитов

Серия №	Состав флюса (мас.%)	Добавка	№ опыта	T, °C	задано В в Al, мас.%	В в Al (ICP), мас. %	Степень извлечения В, %
1	KF-AlF ₃ КО=1,3	KBF ₄	1	710	0,16	0,12	75
			2		0,48	0,22	45
			3		0,82	0,23	28
			4		1,5	1,07	71
			5		3,0	1,50	50
2	KF-AlF ₃ КО=1,5	B ₂ O ₃	6	800	0,5	0,13	26
			7		1,5	0,11	7,3
			8		3,0	0,13	4,3
3	NaF-KF-AlF ₃ КО=1,5	KBF ₄	9	850	1,0	0,70	70
			10		1,5	0,77	51
			11		3,0	0,80	27
4	KCl-NaCl-KF	KBF ₄	12	900	2,6	0,58	22,3
			13		4,4	0,69	15,7
			14	950	2,6	0,6	23,1
			15		4,4	0,72	16,4

Степень извлечения бора из его соединений в зависимости от количества задаваемого компонента при различных температурах приведена на рисунке 4.8.

В условиях лабораторных опытов при механическом перемешивании расплава степень извлечения бора не превышала 75%. Наилучшие показатели по извлечению В из KBF₄ были получены при температуре 710 °C во флюсе KF-AlF₃ (КО=1,3). Причем, чем меньше масса добавки, тем выше степень извлечения бора. При добавке 1 мас.% В (в виде KBF₄) степень извлечения составила около 70% как при 710 °C, так и при 850 °C, и при добавлении 3 мас.% В степень извлечения упала до 50% при 710 °C и до 28% при 850 °C.

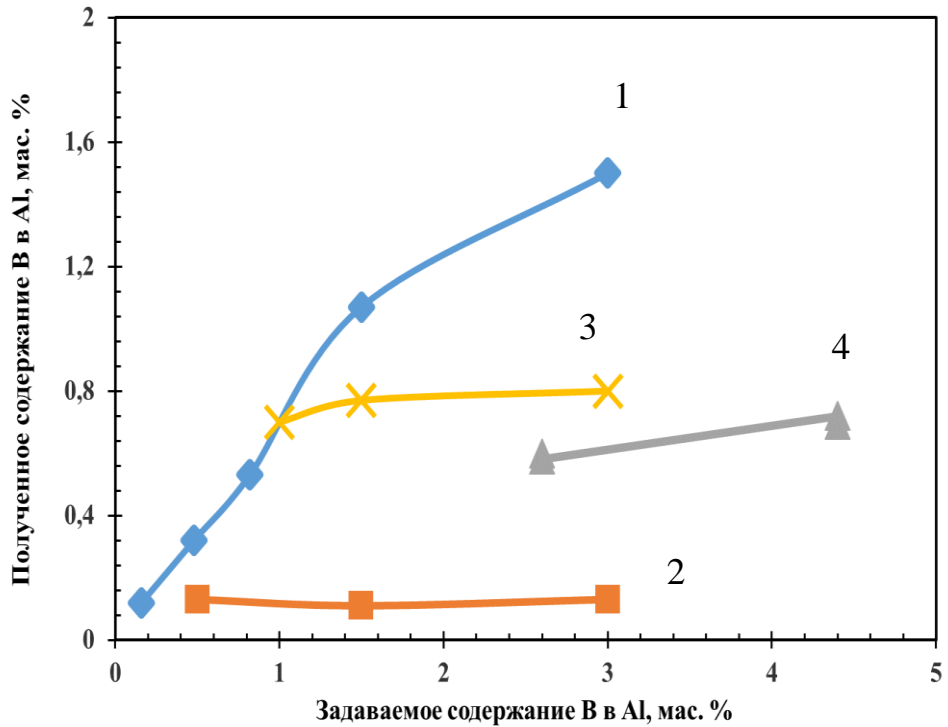


Рисунок 4.7 – Соотношение между количеством вводимого в солевой расплав бора и полученным в сплаве Al-B: 1- $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ ($\text{KO}=1,3$); 2 - $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{KO}=1,5$); 3 - $\text{NaF-KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ ($\text{KO}=1,5$); 4- KCl-NaCl-KF-KBF_4

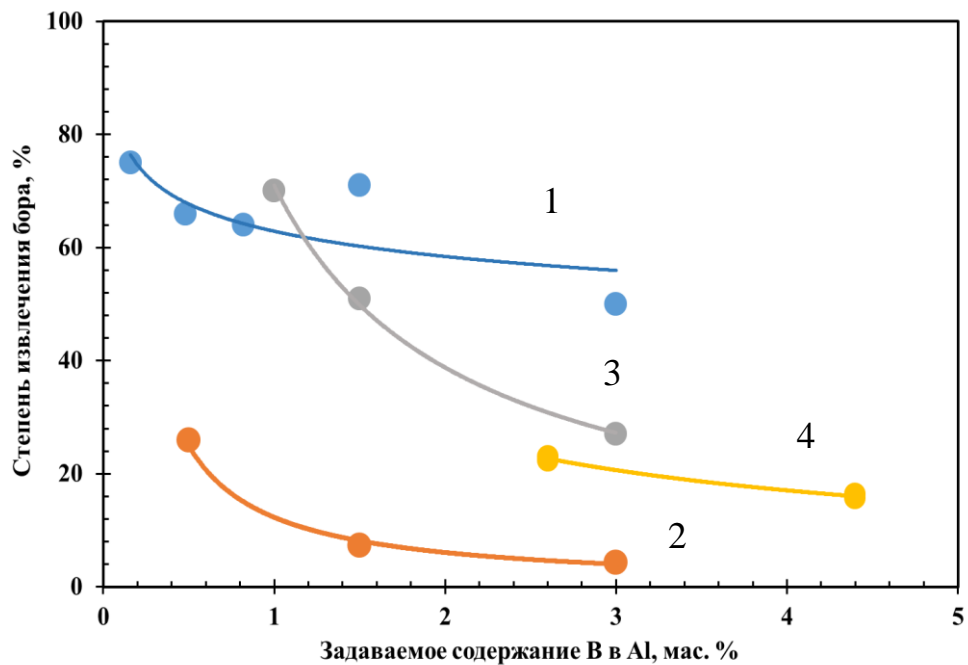


Рисунок 4.8 – Степень извлечения бора:

- 1 - $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ ($\text{KO}=1,3$); 2 - $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{KO}=1,5$);
 3 - $\text{NaF-KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ ($\text{KO}=1,5$); 4 - KCl-NaCl-KF-KBF_4

Показатели, полученные в опытах с использованием KBF_4 и хлоридно-фторидного флюса при 900-950 °С, уступают данным, полученным в опытах как с калиевым, так и с калий-натриевым криолитами. Причем, повышение температуры синтеза на 50 градусов (с 900 до 950 °С) не привело к существенным изменениям. Содержание В в сплаве Al-B составило около 0,6 мас.% (при добавке 2,6 мас.% бора) и 0,7 мас.% (при добавке бора 4,4 мас.%). Степень извлечения бора не превысила 23% (при 900 °С).

Из полученных результатов, представленных на рисунках 4.7 и 4.8 и в таблице 4.2, следует, что наименьшее количество бора в алюминии с минимальной степенью извлечения было получено в опытах с B_2O_3 .

4.2.4 Структура сплавов Al-B, полученных алюмотермическим методом

Микрофотографии сплавов № 5 и 11 (Таблица 4.2), полученных восстановлением KBF_4 под флюсами KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,3$) при 710 °С и NaF-KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,5$) при 850 °С, и сплава № 8 (Таблица 4.2), полученного восстановлением B_2O_3 в среде KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,5$) при 800 °С, представлены на рисунках 4.9-4.12. Элементный состав (в атомных процентах), определенный в разных точках поверхности, сведены в таблицы 4.3-4.5.

Во всех образцах были определены, кроме основных компонентов Al и В, примеси Fe, Si, O и C. В качестве примера, на рисунке 4.10 представлены карты распределения основных и примесных компонентов для образца №5. Присутствие железа, кремния и графита является результатом подготовки шлифов. Кроме того, наличие графита может быть связано с применением в процессе синтеза графитовой мешалки.

На рисунке 4.9а и 4.9б представлены микрофотографии образца №5, полученного восстановлением KBF_4 , при различном увеличении. Содержание элементов в различных точках приведён в таблице 4.3. На светлых участках был обнаружен Al с небольшим количеством кислорода. Бор находится на участках более темного, серо-черного и черного цвета. Из рисунков 4.9, 4.10 и таблицы 4.3

следует, что темные участки преимущественно состоят из AlB_2 , (атомное отношение В/Al близко к 2).

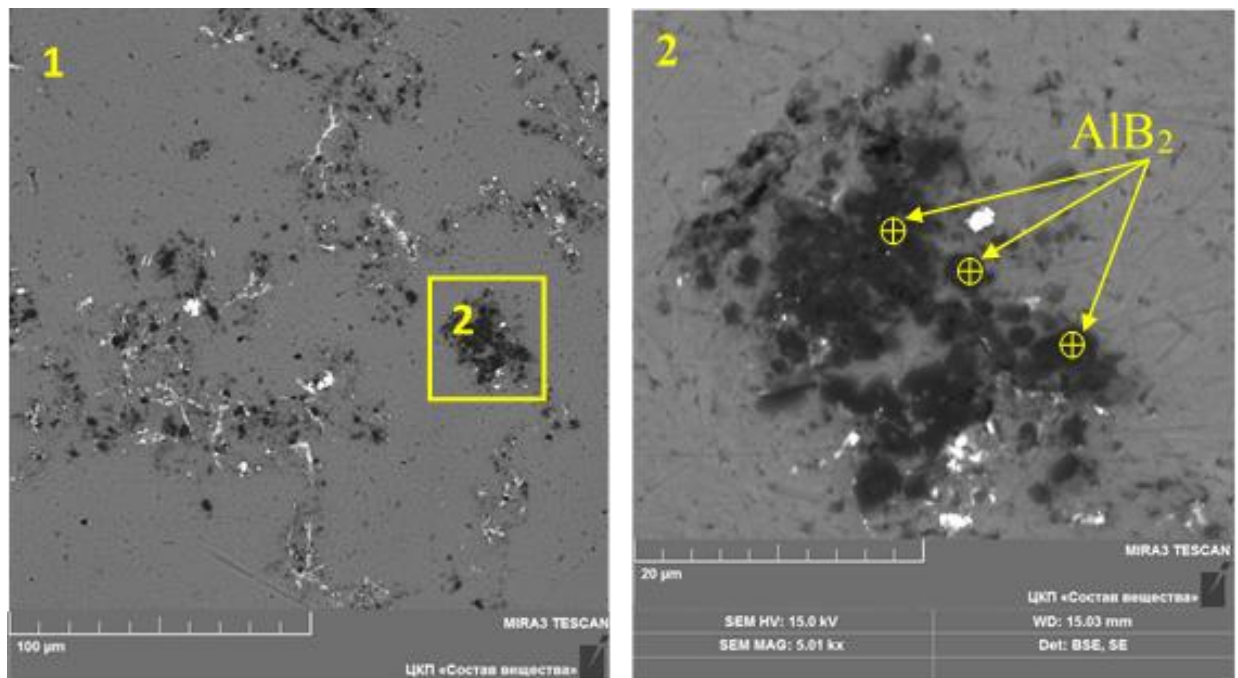


Рисунок 4.9 – Микрофотография образца сплава Al-B №5, полученного алюмотермическим восстановлением KBF_4 под флюсом KF- AlF_3 (КО=1,3) при температуре 710 °С

Подобная картина наблюдается и для образца № 11, полученного восстановлением KBF_4 при 850 °С с использованием флюса, состоящего из смеси калий-натриевого криолитов. Зафиксировано небольшое количество кислорода. На темных участках отношение В/Al точно соответствует интерметаллиду AlB_2 .

Тем не менее, суммарное количество В, определенное на одинаковой площади образцов № 5 и 11 (рисунки 4.9, 4.10 и 4.11), составляет 10,0 и 2,2 мас.%, соответственно. Следует отметить, что такая же тенденция проявляется и по результатам общего элементного анализа (таблица 4.2): содержание В в Al больше в образцах сплавов, полученных при 710 °С в расплаве KF- AlF_3 (КО=1,3).

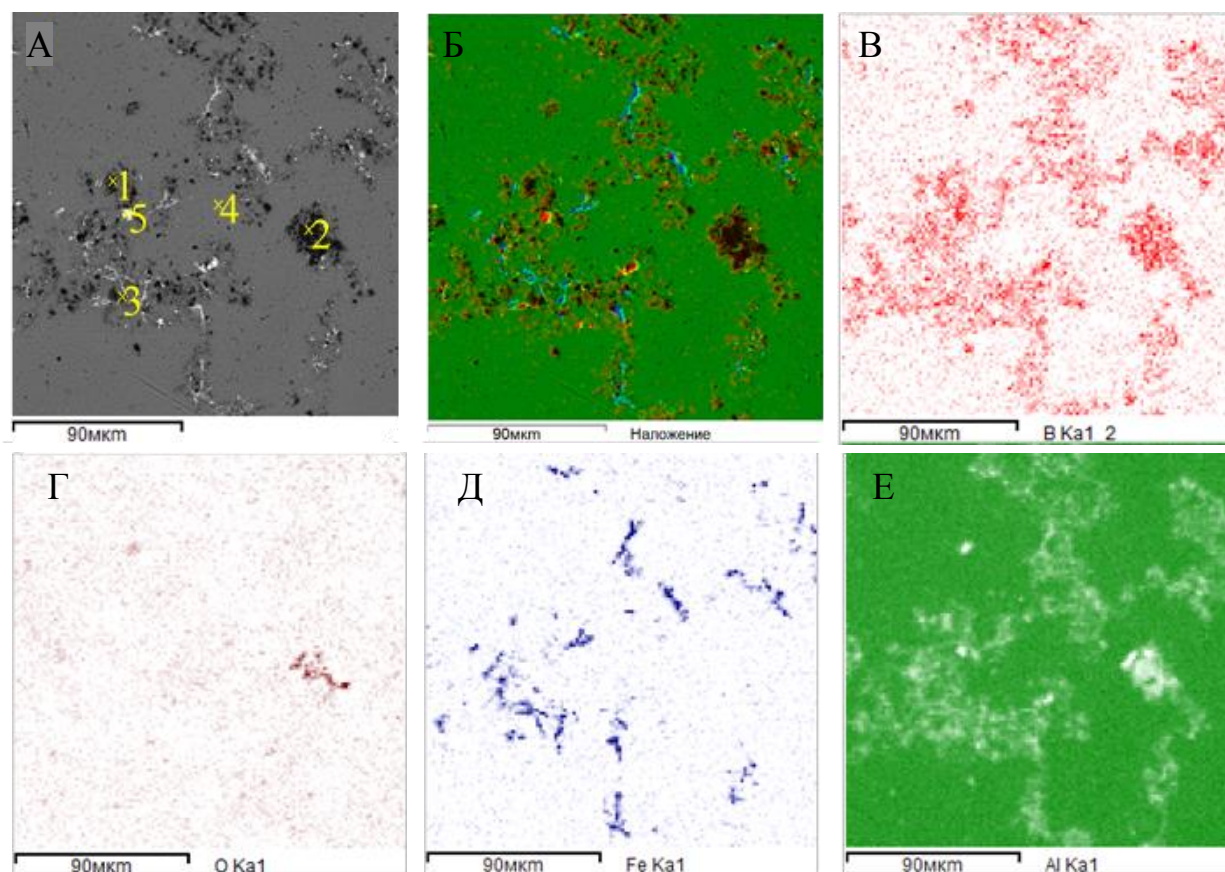


Рисунок 4.10 – Микрофотография (А) и карты распределения элементов (Б, В, Г, Д, Е) в образце сплава Al-B №5, полученного алюмотермическим восстановлением KBF_4 под флюсом KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,3$) при $710\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 4.3. Содержание элементов в пробе образца сплава Al-B №5, полученного алюмотермическим восстановлением KBF_4 под флюсом KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,3$) при $710\text{ }^\circ\text{C}$

Спектр	Fe	B	O	Al	B/Al	O/Al
1	-	59,94	0,94	39,12	1,53	0,02
2	-	53,94	10,76	35,30	1,53	0,30
3	0,76	52,77	2,67	44,56	1,18	0,06
4	-	-	2,65	97,35	-	0,03
5	-	32,90	1,90	65,20	0,50	0,03

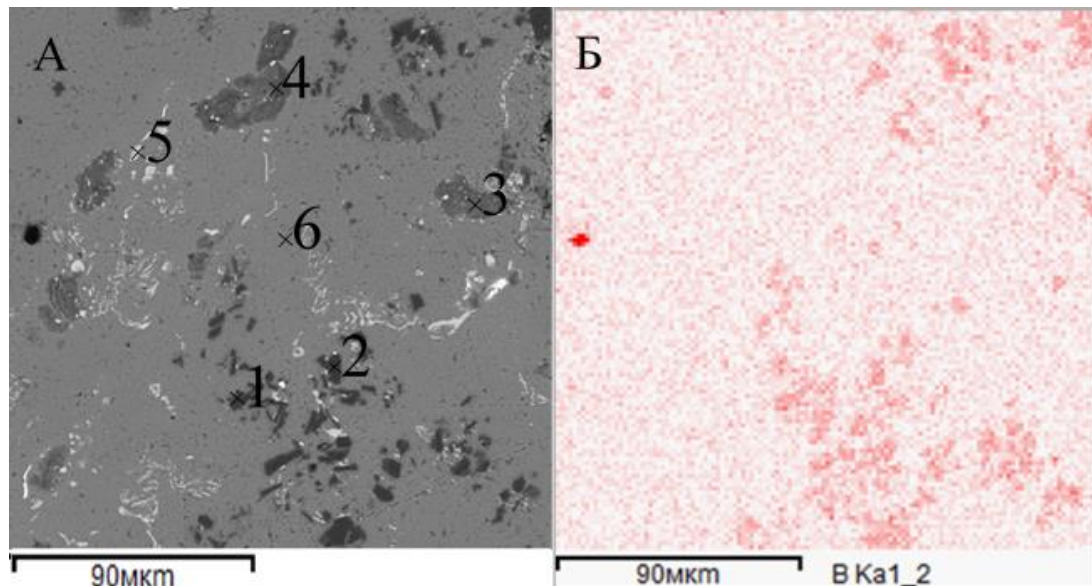


Рисунок 4.11 – Микрофотография (А) и карта распределения бора (Б) в образце сплава Al-B №11, полученного алюмотермическим восстановлением KBF_4 под флюсом KF-NaF-AlF_3 ($\text{KO}=1,5$) при $850\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 4.4. Содержание элементов в пробе образца сплава Al-B №11, полученного алюмотермическим восстановлением KBF_4 под флюсом KF-NaF-AlF_3 ($\text{KO}=1,5$) при $850\text{ }^\circ\text{C}$

Спектр	Fe	B	O	Al	B/Al	O/Al
1	-	66,59	0,72	32,57	2,04	0,02
2	-	66,72	0,46	32,55	2,05	0,01
3	1,0	-	43,7	55,30	-	0,80
4	-	-	52,2	47,8	-	1,10
5	-	-	4,24	79,09	-	0,05
6	-	-	2,41	97,07	-	0,02

Распределение B в алюминиевой матрице образцов №5 и 11 представлены на рисунках 4.10г и 4.11б. На фоне равномерного распределения бора, характерного для твёрдого раствора Al-B, наблюдаются более интенсивно окрашенные зоны, соответствующие интерметаллиду AlB_2 . Следует отметить, что соединение AlB_{12} обнаружено не было.

Результаты SEM для образца, полученного с использованием B_2O_3 в качестве борсодержащей добавки (рисунок 4.12), свидетельствуют об отсутствии интерметаллида AlB_2 .

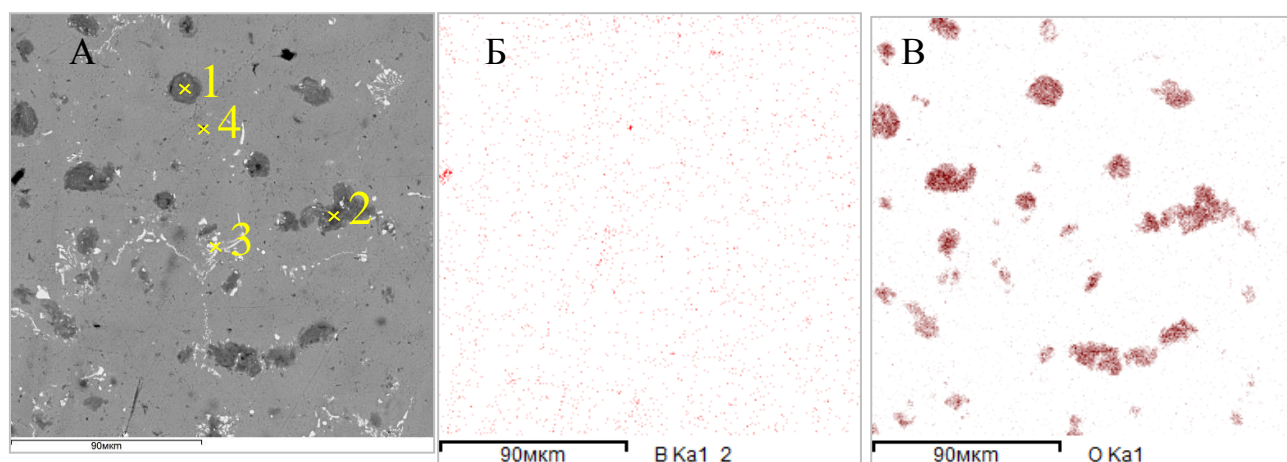


Рисунок 4.12 – Микрофотография и карты распределения элементов образца в образце сплава Al-B №8, полученного алюмотермическим восстановлением B_2O_3 под флюсом $KF-AlF_3$ ($KO=1,5$) при $800\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 4.5. содержание элементов в пробе образца сплава Al-B №8, полученного алюмотермическим восстановлением B_2O_3 под флюсом $KF-AlF_3$ ($KO=1,5$) при $800\text{ }^\circ\text{C}$

Спектр	Fe	O	Al	O/Al
1	-	46.7	53.3	0.88
2	0.34	48.9	51.1	0.97
3	12.3	4.7	83.0	0.06
4	-	4.9	95.1	0.05

Однако, элементный химический анализ показал наличие в среднем $0,13\text{ мас.}\%$ В в Al, что соответствует составу истинного раствора по фазовой диаграмме Al-B при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 4.2). На рисунке 4.12б видно равномерное распределение бора в матрице алюминия. Тем не менее, для этого образца характерно высокое содержание кислорода (рисунок 4.12в), что можно объяснить наличием, в большом количестве Al_2O_3 . Оксид алюминия может образовываться в результате нескольких реакций. Во-первых, при взаимодействии жидкого алюминия с оксидом бора (реакция 4.4). Во-вторых, оксид бора взаимодействует с калиевым криолитом по реакции 3.2. В условиях лабораторных экспериментов оксид алюминия не успевает покинуть зону реакции и растворяться во флюсе, а также препятствует дальнейшему образованию интерметаллидов. Возможно, что

при изменении способа перемешивания жидкого алюминия (например, магнито-гидродинамическим перемешиванием) были бы получены более обогащенные по бору сплавы.

Микрофотографии шлифа образца №14, полученного в среде хлоридно-фторидного флюса $KCl-NaCl-KF$ при температуре $950\text{ }^{\circ}C$ показаны на рисунке 4.13. Элементный анализ в разных точках приведен в таблице 4.6.

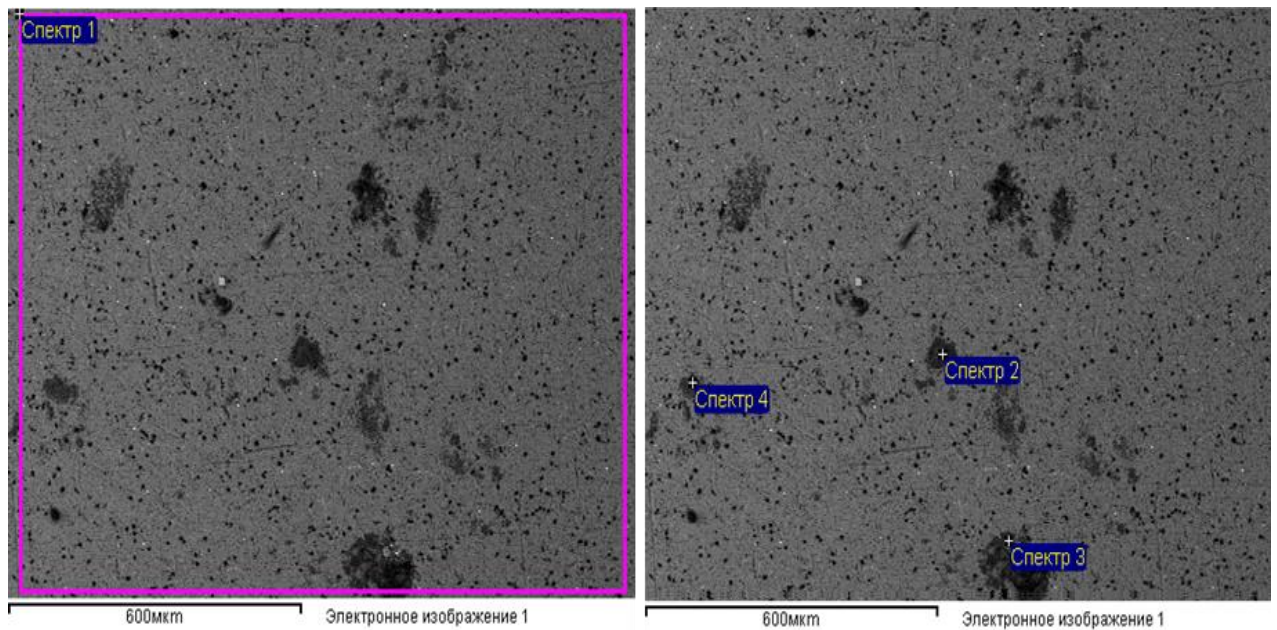


Рисунок 4.13 – Микрофотография образца сплава Al-B №14, полученного алюмотермическим восстановлением KBF_4 под флюсом $KCl-NaCl-KF$ при $950\text{ }^{\circ}C$

Таблица 4.6. содержание элементов в пробе образца сплава Al-B №14, полученного алюмотермическим восстановлением KBF_4 под флюсом $KCl-NaCl-KF$ при $950\text{ }^{\circ}C$

Спектр	Fe	O	Al	B	Si	C	B/Al	O/Al
1	0,1	4,1	48,9	-	0,4	46,5	-	0,84
2	0,1	3,2	10,8	47,1	1,1	37,7	4,36	0,34
3	0,1	1,8	15,9	35,1	1,3	45,8	2,21	0,11
4	-	2,6	25,8	33,6	0,1	37,9	1,30	0,10

Следует отметить, что общий анализ содержания элементов на выделенном участке рисунка 4.13 не обнаружил присутствие бора. Однако в точках 2, 3 и 4

концентрация В составляет 33-47 ат.%, а соотношение В/Al лежит в интервале 1,3-4,3, что свидетельствует о наличии интерметаллидов. В целом, химический анализ содержания В в полученном сплаве составил всего 0,6 мас.%, что явилось наименьшим значением во всех проведенных экспериментах по алюмотермическому восстановлению KBF_4 .

Таким образом, наилучшие результаты в лабораторных ячейках были получены при алюмотермическом восстановлении KBF_4 во флюсе (KAlF_4 $\text{KO}=1,3$) при 710 °С. Следует отметить, что сравнимые результаты были также получены в экспериментах с флюсом KF-NaF-AlF_3 ($\text{KO}=1,5$) при 850 °С при введении небольших добавок В. Однако при увеличении концентрации задаваемого бора, степень его извлечения существенно снижается, что может быть объяснено не только активным термическим разложением KBF_4 при более высокой температуре, но и существенным разложением NaBF_4 , термическая устойчивость которого значительно ниже, чем у KBF_4 [20].

Влияние температуры на количество получаемого В в алюминии на практике сложно однозначно определить. С одной стороны, повышение температуры сказывается на увеличении растворимости бора в алюминии, а также на образовании более богатых по бору интерметаллидных соединений. Например, образование AlB_{12} начинается при температуре 975 °С [35]. С другой стороны, при таких температурах наблюдается интенсивное термическое разложение KBF_4 и образование летучего BF_3 . Поэтому на практике, необходимо подбирать технологические условия (температуру, способ загрузки борсодержащего компонента, интенсивность перемешивания), при которых извлечение бора будет максимально высоким.

Полученные результаты опубликованы [96-99]. Способ получения лигатурного сплава Al-B с использованием солевых флюсов на основе калиевого криолита отражен в патенте [100].

Выводы по разделу 4.2

1. Отработана методика получения сплава Al-B алюмотермическим способом в лабораторных ячейках. Выбраны оптимальные режимы: порционная загрузка борсодержащего компонента в расплавленный алюминий, находящийся под флюсом; скорость перемешивания расплавленного алюминия – 400 об/мин; длительность синтеза – 30 мин.

2. В лабораторном реакторе были получены лигатуры Al-B методом алюмотермического восстановления KBF_4 с использованием фторидных флюсов KF-AlF_3 с $\text{KO}=1,3$ и KF-NaF-AlF_3 с $\text{KO}=1,5$ при температуре 710 и 850 °С и хлоридно-фторидных KCl-NaCl-KF при температуре 900-950 °С. Максимальное количество бора (1,5%) в сплаве Al-B было получено при восстановлении KBF_4 (3% В) алюминием в среде KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,3$) при 710 °С.

3. Наилучшие показатели по извлечению В из KBF_4 были получены при температуре 710 °С во флюсе KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,3$). Причем, чем меньше масса добавки, тем выше степень извлечения бора. При добавке 1 мас.% В (в виде KBF_4) степень извлечения составила около 70% как при 710 °С, так и при 850 °С. При дальнейшем добавлении бора (до 3 мас.%) степень его извлечения из KBF_4 уменьшается.

4. Несмотря на то, что теоретически флюсы NaF-KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,5$) обеспечивают температуру синтеза сплава Al-B с высоким содержанием бора при 800-900 °С, на практике происходит существенное термическое разложение KBF_4 и особенно NaBF_4 . Поэтому использование солей натрия в качестве компонента флюса не рекомендуется.

5. Сплавы Al-B полученные восстановлением KBF_4 в среде фторидных флюсов KF-AlF_3 с $\text{KO}=1,3$ и KF-NaF-AlF_3 с $\text{KO}=1,5$ при температуре 710 и 850 °С представляют собой твёрдые растворы В в Al, содержащие интерметаллид AlB_2 . Интерметаллиды с высоким содержанием бора обнаружены не были.

6. При использовании B_2O_3 в качестве борсодержащего сырья при алюмотермическом синтезе в среде KF-AlF_3 с $\text{KO}=1,5$ при температуре 800 °С

были получены сплавы с низким содержанием бора (0,11-0,13 мас.%), которые представляют собой твёрдый раствор Al-B. Интерметаллиды в этих образцах обнаружены не были.

7. Метод получения сплава Al-B с высоким содержанием В путем восстановления B_2O_3 жидким алюминием под соевым флюсом KF-AlF₃ при 800 °С не может быть использован вследствие образования зашламливающего сплав оксида алюминия, который является продуктом взаимодействия B_2O_3 как с жидким Al, так и с расплавом KF-AlF₃.

8. Для получения лигатурных сплавов Al-B в промышленных масштабах рекомендуется способ алюмотермического восстановления борсодержащего компонента KBF₄ под слоем солевого флюса на основе калиевого криолита (KF-AlF₃ или KF-NaF-AlF₃ с КО=1,3-1,5 при температурах 700-800 °С.

4.3 Электролитическое получение сплава Al-B в расплаве KF-AlF₃-B₂O₃

В главах 2 и 3 было показано, что B_2O_3 растворяется в ненасыщенном по оксиду алюминия расплаве калиевого криолита с образованием KBF₄ и Al₂O₃ (реакция 3.2). При этом растворимость Al₂O₃ в расплавах KF-AlF₃-B₂O₃(5 мол.%) с КО=1,3 практически такая же, как в расплавах без B_2O_3 в температурном интервале 650-750 °С (рисунок 2.14). Поэтому была поставлена задача провести электролиз расплава системы KF-AlF₃-B₂O₃ с КО=1,3 при 700 °С с целью получения сплава Al-B.

4.3.1 Методика проведения электролиза

Схема ячейки для проведения электролиза показана на рисунке 4.14. В графитовый тигель, объёмом 125 см³, загружали электролит KF-AlF₃ с КО=1,3-1,5, массой около 140 г. Графитовый тигель в охранном алундовом сосуде помещали в печь и нагревали до рабочей температуры (700 или 800 °С, в зависимости от состава электролита).

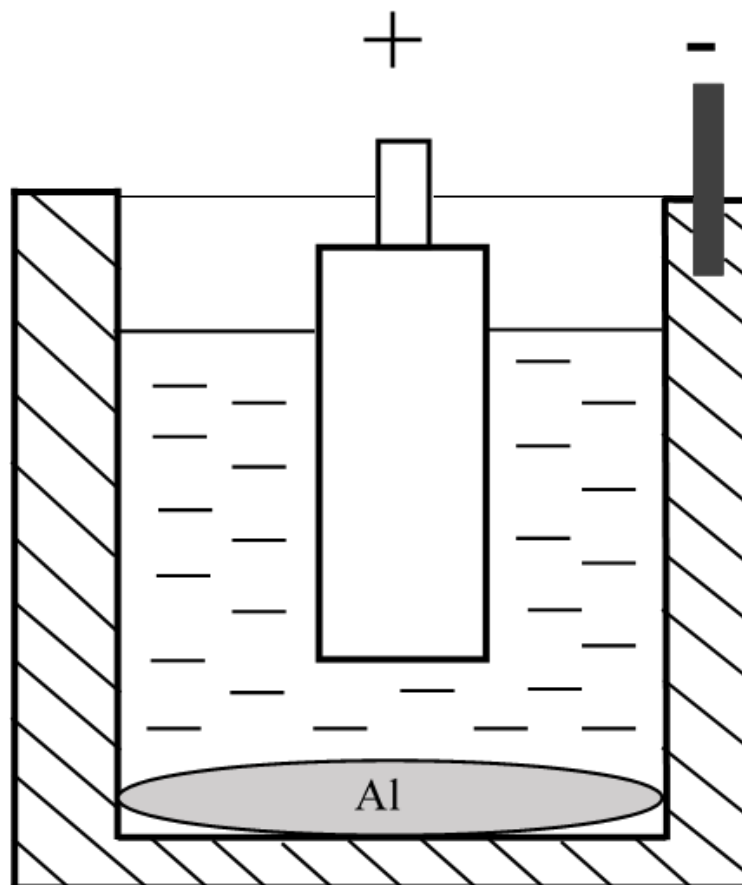


Рисунок 4.14 – Схема ячейки для электролитического получения сплава Al-B

После расплавления электролита в тигель загружали гранулированный алюминий (≈ 30 г). В течении опыта поддерживали высоту расплава в тигле на уровне 6,5 см. В качестве анода использовали цилиндрический графитовый стержень диаметром 1,2 см. Катодом служил расплавленный алюминий на дне графитового тигля, в стенку которого был вмонтирован токоподвод (нихром).

Перед началом электролиза в электролит вводили добавку B_2O_3 из расчета соотношения $B/Al=3\%$. Электролиз расплава $KF-AlF_3-B_2O_3$ проводили при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ и плотности тока $0,3\text{ A/cm}^2$. В течении электролиза регистрировали напряжение на ячейке. Постоянное значение напряжения свидетельствует о стабильном течении процесса. Увеличение напряжения указывает на обеднение расплава по кислороду, в этот момент времени вводили следующие добавки, состоящие из смеси B_2O_3 и Al_2O_3 ($B/Al=1/1$). В течении

эксперимента отбирали пробы электролита для проведения элементного анализа. Концентрации Al и K определяли методом ICP с помощью оптического эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo «ThermoScientific», а содержание кислорода (O) - анализатором кислорода LECO ONH836.

После проведения электролиза из полученного сплава изготавливали шлифы, микроструктуру которых анализировали с помощью анализатора DMAX-2500 (Rigaku, Japan) и сканирующий электронный микроскоп JSM-5900LV с микроанализатором INCA Energy 250 и энергодисперсионным микроанализатором INCA Wave 500 (JEOL, Япония). Элементный анализ сплавов Al-B осуществляли спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP) при помощи оптического эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США).

4.3.2 Результаты электролитического получения сплава Al-B

Изменение напряжения в процессе электролиза расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ с $\text{KO}=1,3$ при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ в графическом виде изображено на рисунке 4.15. На этом же рисунке точками отмечено время отбора проб электролита для проведения элементного анализа, а также изменение концентрации (O), определённой в пробах электролита. Следует отметить, что точки 5, 7, 9 и 11 соответствуют времени добавок смеси оксидов алюминия и бора в электролит. В этих точках указана концентрация кислорода, рассчитанная по массе внесенных оксидов. Концентрации элементов в пробах электролита, определенные химическим анализом, приведены в таблице 4.7.

Пробы 1 и 2 электролита KF-AlF_3 , не содержащего B_2O_3 , были взяты перед началом электролиза до и после введения в электролит металлического алюминия. При этом количество кислорода в электролите практически не изменилось. Таким образом, начальный электролит содержал 0,6 мас.% кислорода (O), что соответствует 1,25 мас.% Al_2O_3 (рисунок 4.15). Проба (3) отобрана через 5 минут после введения добавки B_2O_3 (2,8 г). Полученное химическим анализом

общее содержание кислорода (2,1 мас.%) в электролите соответствует расчетной суммарной концентрации кислородных ионов, находящегося в начальном расплаве и введённого с добавкой B_2O_3 (таблица 4.7).

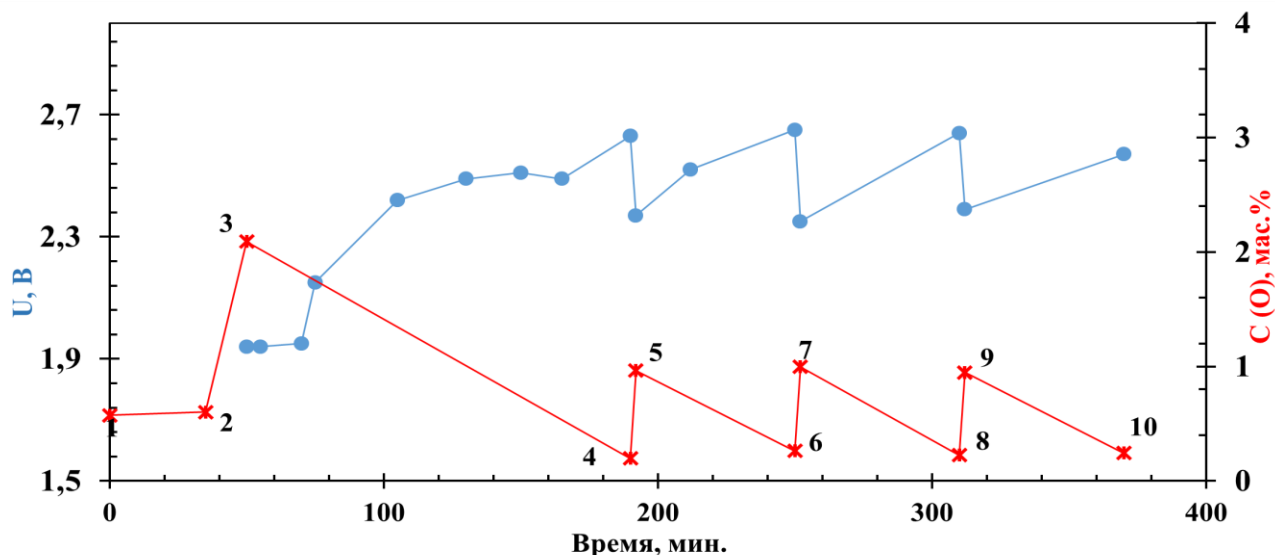


Рисунок 4.15 – Изменение напряжения при электролизе расплава $KF-AlF_3-B_2O_3$ при $700\text{ }^{\circ}C$ и концентрации кислорода в пробах электролита

В течение первых двух часов электролиза установилось постоянное напряжение 2,49 В (рисунок 4.15). После увеличения напряжения до 2,63 В была отобрана проба 4, содержание кислорода в которой составило всего 0,19 мас.%. После введения добавки смеси оксидов Al_2O_3 (1,15 г) и B_2O_3 (0,75 г) напряжение на ячейке упало, при этом концентрация кислорода в пробе 5 увеличилась до ~1,0 мас.%, что в пересчёте на Al_2O_3 составляет 2,05 мас.%. Далее электролиз вели в течение часа до повторного увеличения напряжения. Концентрация кислорода в пробе 6 изменилась до 0,26 мас.%. Повторные добавки смеси Al_2O_3 и B_2O_3 всегда сопровождалась падением напряжения до $2,35 \pm 0,02$ В и увеличением концентрации кислорода до $\approx 1,0$ мас.%. В течение одного часа электролиза концентрация кислорода уменьшалась до 0,2 мас.%, что приводило к увеличению напряжения. В результате 5 часов электролиза был получен сплав Al-B с содержанием бора 7,5 мас.%.

Таблица 4.7. Содержание элементов в пробах электролита, полученное методом химического анализа

Номер пробы	К мас. %	Al мас. %	O* (LECO) мас. %	O (расчёт) мас. %
1	21,63	14,30	0,57	-
2	28,98	16,20	0,60	-
3	23,20	12,20	2,09	1,98
4	23,60	15,30	0,20	-
5	-	-	-	0,96
6	23,43	13,80	0,26	-
7	-	-	-	1,00
8	24,80	14,00	0,23	
9	-	-	-	0,95
10	26,55	15,00	0,24	

* - концентрация кислорода в пробах электролита

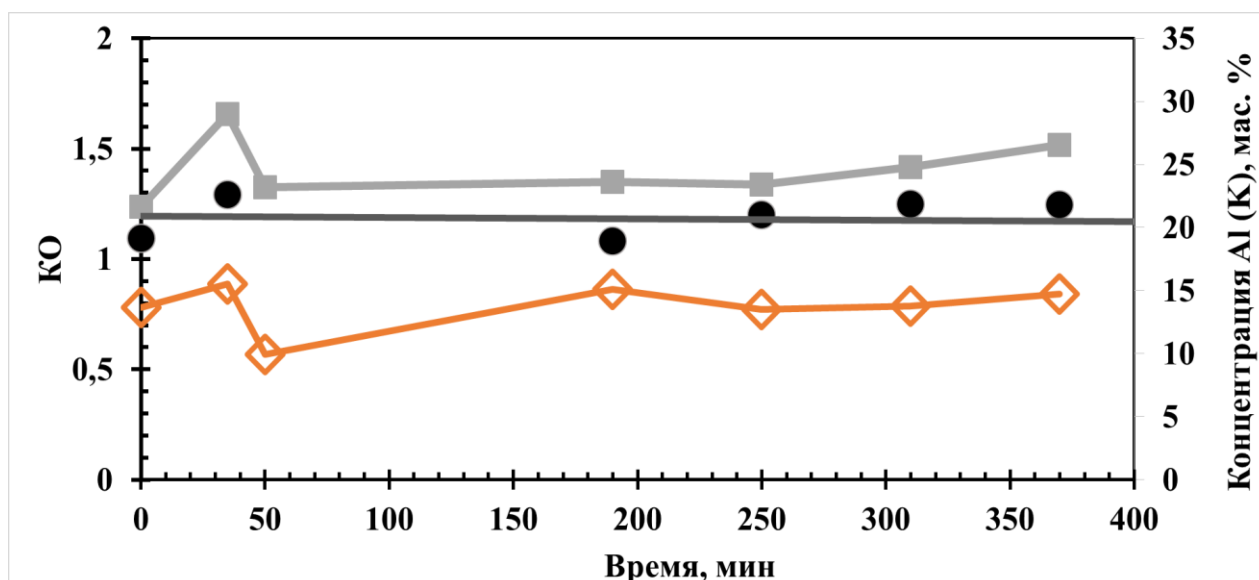
Таким образом, при данных условиях проведения электролиза происходит электрохимическое восстановление Al_2O_3 в течении одного часа с выходом по току 75-80 %. Расчет выхода по току приведен в Таблице 4.8.

Таблица 4.8. Выход по току в расчете на Al при электролизе расплава $KF-AlF_3-B_2O_3-Al_2O_3$ при 700 °C

№ участка между точками (рисунок 11)	τ , час	m_O (теор.)	m_O (практич.)	ω , %
3-4	2.33	3.25	2.65	81.4
5-6	0.97	1.35	0.98	72.7
7-8	0.97	1.35	1.08	80.0
9-10	0.97	1.35	0.99	73.2
3-10	5.24	7.30	5.70	78.1

Элементный анализ на Al и K в пробах электролита и рассчитанное КО приведены на рисунке 4.16.

В течении всего электролиза КО электролита практически не меняется, т.е. процесс регенерации расплава от оксида алюминия не изменяет состав основного электролита, и КО остается постоянным в течение нескольких циклов очистки.



● - Криолитовое отношение; ■ - Содержание K; ◇ - Содержание Al.

Рисунок 4.16 – Изменение концентраций K и Al в процессе электролиза расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ при $700\text{ }^\circ\text{C}$.

В первый час электролиза изменение концентраций K и Al происходит симбатно изменению напряжения (рисунок 4.16). Резкое увеличение содержания Al в точке $\tau = 40$ мин, а затем падение связано с процессами, происходящими в ячейке, а именно, с введением B_2O_3 и его расходом. При этом мольное отношение (КО) фторидов калия к фториду алюминия остается практически постоянным.

Таким образом, в процессе электролиза расплава калиевого криолита, содержащего раствор B_2O_3 , происходит постоянная регенерация электролита за счет электрохимического восстановления Al_2O_3 .

4.3.3 Структура сплавов Al-B, полученных электролитическим восстановлением B_2O_3

Микроструктура сплавов, полученных электролизом расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (КО=1,3) при $700\text{ }^\circ\text{C}$, представлена на микрофотографии (рисунок 4.17). Элементный анализ в разных точках приведен в таблице 4.9.

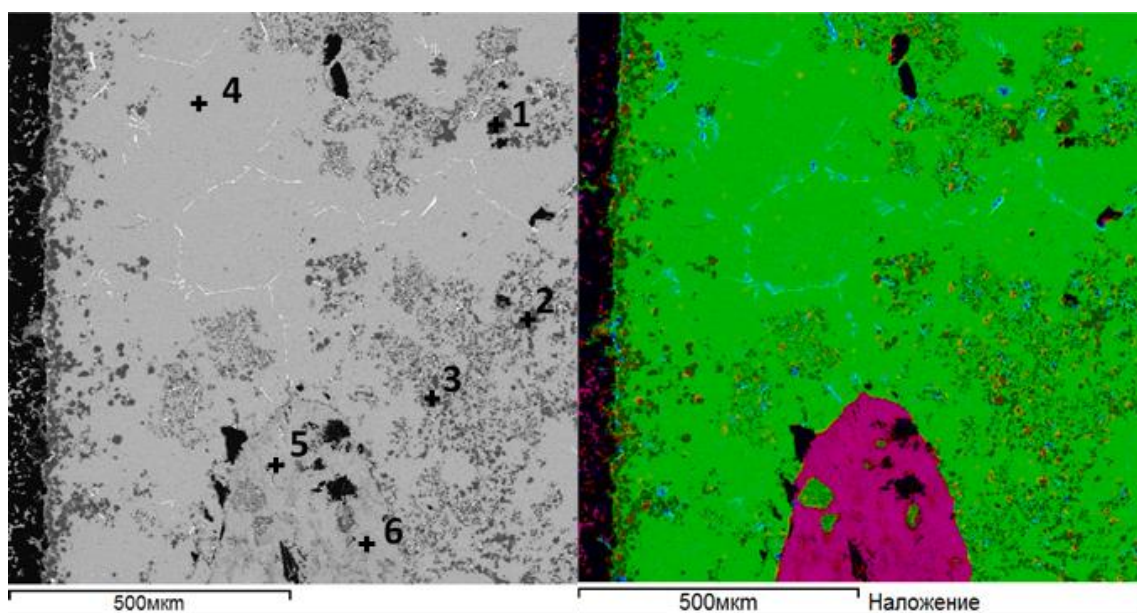


Рисунок 4.17 – Микрофотография образца сплава, полученного электролизом расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{KO}=1,3$) при $700\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 4.9. Содержание элементов в пробе сплава, полученного электролизом системы $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{KO}=1,3$)

Спектр	B	O	Al	K	F	B/Al
1	66,08	0,68	33,24	0,00	0,00	1,99
2	64,26	0,66	35,08	0,00	0,00	1,83
3	66,34	0,43	33,08	0,04	0,11	2,01
4	0,00	1,59	97,79	0,00	0,00	-
5	0,00	1,52	26,47	24,70	47,30	-
6	0,00	1,12	25,41	25,58	47,88	-

В спектрах 1-3, которым соответствуют более темные участки, обнаружены B и Al в соотношении 2:1, что соответствует точной формуле интерметаллида AlB_2 . Интерметаллид достаточно равномерно распределён по объёму алюминия. Особенно хорошо это просматривается на карте распределения элементов. Карты распределения элементов (Al, B, K, F, Fe, O) представлены на рисунке 4.18.

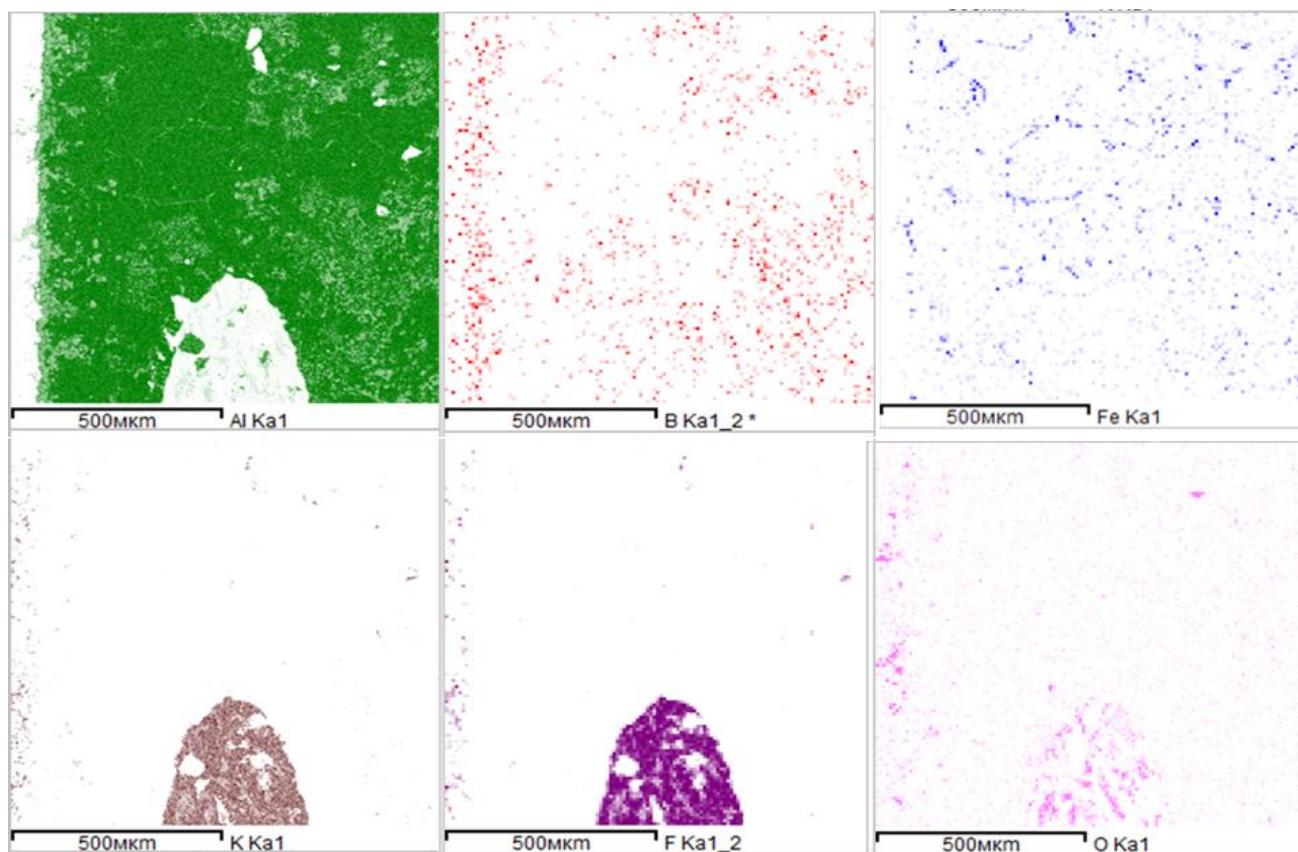


Рисунок 4.18 – Карты распределения элементов в образце сплава, полученного электролизом системы $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{KO}=1,3$)

Более светлые участки на микрофотографии образца сплава (рисунок 4.17) в спектре 4 содержат 98 ат.% алюминия. В спектрах 5 и 6 обнаружено высокое содержание K, F, и Al, что свидетельствует о том, что на этом участке присутствуют следы электролита.

На рисунке 4.18 заметно, что кислород сосредоточен в небольших количествах на участках присутствия электролита и практически отсутствует в объёме металла.

Выводы по разделу 4.3

1. Проведён электролиз расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ с $\text{KO}=1,3$ при температуре 700 °С, и получен сплав Al-B с высоким содержанием B (7,5 мас.%). Процесс электролиза протекает устойчиво с высоким выходом по току.

2. Определены технологические параметры получения сплава Al-B электролитическим восстановлением V_2O_3 в среде калиевого криолита:

- состав электролита: KF-AlF₃ с KO=1,3
- начальная добавка V_2O_3 в пересчёте на V/Al= 3 мас.%
- температура 700 °C
- плотность тока 0,3 A/cm²
- в течение электролиза подгружаются добавки смеси Al₂O₃ и V_2O_3 в соотношении V/Al=1:1.

3. Процесс электролитического получения сплава Al-B сопровождается непрерывным восстановлением Al₂O₃, образующимся в результате реакции взаимодействия V_2O_3 и криолитового расплава, т.е. происходит регенерация электролита *in situ* в объёме электролизной ячейки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые установлены закономерности изменения температуры ликвидуса от состава, а также изменения плотности, электропроводности, растворимости Al_2O_3 в легкоплавких криолитовых расплавах KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 , содержащих KBF_4 и B_2O_3 , в зависимости от состава и температуры. Показано, что исследуемые расплавы обладают достаточно высокой термической устойчивостью при температурах до $800\text{ }^\circ\text{C}$. Определены составы расплавленных смесей, сочетание физико-химических свойств которых определяет широкие перспективы их использования в процессе получения сплавов Al-B как алюмотермией, в качестве солевых флюсов, так и электролизом, в качестве электролита.

2. На основании физико-химических и спектроскопических исследований предложен двухстадийный механизм взаимодействия B_2O_3 с расплавленными криолитами KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 ($\text{KO} = 1,3-1,5$): реакция на первой стадии протекает с образованием KBF_4 и Al_2O_3 , на второй стадии происходит образование фтороксоборатов $\text{K}_2\text{B}_2\text{OF}_6$ и $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$. В системе $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется плохо растворимое соединение $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$. При растворении KBF_4 в расплавах KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 образование новых соединений не происходит.

3. Разработан способ алюмотермического получения сплавов Al-B (с содержанием 1-2 мас.% B) восстановлением KBF_4 в среде солевых флюсов на основе легкоплавкого калиевого криолита. Показано, что при использовании флюсов предложенного состава, обладающих повышенными покровной (защитной) и рафинирующей функциями, оптимальной плотностью, обеспечивается более эффективное извлечение бора (до 70% при температурах $700-800\text{ }^\circ\text{C}$) по сравнению с традиционными хлоридно-фторидными флюсами, в среде которых процесс протекает при температуре на $100\text{ }^\circ\text{C}$ выше, а степень извлечения бора составляет 30%.

4. Предложен новый способ получения сплава Al-B электролизом

расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ при $700\text{ }^\circ\text{C}$, который сопровождается непрерывной самопроизвольной регенерацией электролита. Установлены технологические параметры (плотность тока, температура, скорость подгрузки, длительность электролиза), и выявлены условия, обеспечивающие получение сплава Al-B с высоким содержанием бора (до 7,5 мас.%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Напалков В.И. Непрерывное литьё алюминиевых сплавов / В.И. Напалков, Г.В. Черепок, С.В. Махов. - М.: Интермет Инжиниринг. - 2005. - С. 512
2. Попов Д.А. Альтернативные источники борсодержащего сырья для производства лигатуры Al–В (Обзор) / Д.А. Попов, Д.В. Огородов, А.В. Трапезников // Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ". – 2015. - 10-7-7, [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2015-0-10-7-7](http://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-10-7-7)
3. Ткачева О.Ю. Низкотемпературный электролиз глинозема во фторидных расплавах: диссертация доктора химических наук. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, 2013.
4. Дедюхин А.Е. Легкоплавкие электролиты на основе системы KF–NaF–AlF₃ для получения алюминия: диссертация кандидата химических наук. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, 2009.
5. Дедюхин А.Е. Влияние NaF на электропроводность и температуру ликвидуса расплавленной системы KF–AlF₃ / А.Е. Дедюхин, А.П. Аписаров, О.Ю. Ткачева, А.А. Редькин, Ю.П. Зайков, А.В. Фролов, А.О. Гусев // Расплавы. - 2008. - №4. - С. 44–50.
6. Дедюхин А.Е. Электропроводность расплавленной системы [(KF–AlF₃)–NaF]–Al₂O₃ / А.Е. Дедюхин, А.П. Аписаров, О.Ю. Ткачева, А.А. Редькин, Ю.П. Зайков, А.В. Фролов, А.О. Гусев // Расплавы. – 2009. - №2. – С. 18–22.
7. Дедюхин А.Е. Растворимость Al₂O₃ в расплавленной системе KF–NaF–AlF₃. / А.Е. Дедюхин, А.П. Аписаров, О.Ю. Ткачева, А.А. Редькин, Ю.П. Зайков, А.В. Фролов, А.О. Гусев / Расплавы. - 2009. - №2. – С. 23–28.
8. Аписаров А.П. Физико–химические свойства расплавленных электролитов KF–NaF–AlF₃/ А.П. Аписаров, А.Е. Дедюхин, А.А.Редькин, О.Ю. Ткачева, Ю.П. Зайков // Электрохимия. – 2010. - № 2. – С. 212–216.
9. Dedyukhin A. Alumina solubility and electrical conductivity in potassium cryolites with low CR / A. Dedyukhin, A. Apisarov, O. Tkacheva, Yu. Zaikov, A. Redkin // In “Molten Salts and Ionic liquids: Never the twain?” Ed. by M. Gaune-

Escard and K. Seddon. John Wiley & Sons. Inc. – 2010. – P. 75–84.

10. Apisarov A. Liquidus temperatures of cryolite melts with low cryolite ratio / A. Apisarov, A. Dedyukhin, E. Nikolaeva, P. Tinghaev, O. Tkacheva, A. Redkin, Yu. Zaikov // Metallurgical and material Transaction B. – 2011. -V.42. - P. 236-242.

11. Redkin A. Recent developments in low-temperature electrolysis of aluminum / A. Redkin, A. Apisarov, A. Dedyukhin, V. Kovrov, Yu. Zaikov, O. Tkacheva, J. Hryn // ECS Transactions – 2012. – V. 50. – № 11. - P. 205–213.

12. Liu X. Visualization of alumina dissolution in cryolitic melts / X. Liu, C.F. Georg, V.A. Wills // Light Metals. - 1994. - P. 359-364.

13. Bagshaw A.N. The influence of alumina properties on its dissolution in smelting electrolyte / A.N. Bagshaw, B.J. Welch. // Light Metals. - 1986. - P. 35-39.

14. Kishel G.I. Further studies of alumina dissolution under conditions similar to cell operation / G.I. Kishel, B.J. Welch// Light Metals. – 1991. - P. 299-305.

15. Walker D.I. Behaviour of powder agglomerates upon addition to cryolite-based electrolytes / D.I. Walker, T.A. Utigard, J.M. Toguri // Light Metals. - 1992.- P. 23-37.

16. Matiasovsky K. Specific electrical conductivity of molten fluorides / K. Matiasovsky, M. Malinovsky, V. Danek // Electrochimica Acta. - 1970. -V.15.–P. 25.

17. Смирнов М.В. Электропроводность расплавленных фторидов щелочных металлов / М.В. Смирнов, Ю.А. Шумов, В.А. Хохлов // Электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Труды института электрохимии. Свердловск. - 1972. - Вып. 18. - С. 3.

18. Kryukovsky V. Electrical conductivity of low melting cryolite melts / V. Kryukovsky, A. Frolov, O. Tkacheva, A. Redkin, Yu. Zaikov, V. Khokhlov, A. Apisarov // Light metals. - 2006. - P. 409.

19. Аписаров А.П. Электропроводность низкотемпературного расплавленного электролита $KF-AlF_3$ с добавками LiF и Al_2O_3 / А.П. Аписаров, В.А. Крюковский, Ю.П. Зайков, А.А. Редькин, О.Ю. Ткачева, В.А. Хохлов // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. – №8. – С. 916.

20. Chrenkova M. Density and viscosity of the $(LiF-NaF-KF)_{eut}-KBF_4-B_2O_3$ melts / M. Chrenkova, V. Danek, R. Vasiljev, A. Silny, V. Kremenetsky, E. Polyakov //

J. Molecular Liquids. – 2003. – V. 102. - P. 213–226.

21. ГОСТ Р 50.2.038-2004. Измерения прямые однократные. Оценивание погрешностей и неопределенности результата измерений. Москва, 2011 – 8 с.

22. Konijnendijk W.L. The structure of borate glasses studied by Raman scattering / W.L. Konijnendijk, J.M. Stevels // J. Non-Crystalline Solids. – 1975. - № 18. - P. 307-331.

23. Walrafen G.E. Raman investigation of vitreous and molten boric oxide / G.E. Walrafen, S.R. Samanta, P.N. Krishnanb // J. Chem. Phys. - 1980. – V. 72 - P.113–116.

24. Patarak O. Phase diagram of the system $\text{KBF}_4\text{--KF--KCl}$ / O. Patarak, V. Danek // Chem. Papers. – 1992. – V. 46. - № 2. – P. 91–94.

25. Chrenkova M. Volum properties of molten KF--KCl--KBF_4 system. / M. Chrenkova, V. Danek // Chem. Papers. – 1991. - V. 45. - № 2. – P. 213–219.

26. Chrenkova M. Densities of melts of the system $\text{LiF-KF-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ / M. Chrenkova, V. Danek, A. Silny // Chem. Papers. – 1992. – V. 46. – № 6. – P. 378-381.

27. Chrenkova M. Phase diagram of the system $\text{LiF--B}_2\text{O}_3$ / M. Chrenkova, V. Danek // Chem. Papers. – 1992. – V. 46. - № 3. – P. 167-169.

28. Chrenkova M. Phase diagram in the system $\text{LiF--KF- B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ / M. Chrenkova, V. Danek // Chem. Papers. – 1992. – V. 46. - № 4. – P. 222-225.

29. Makyta M. Cryoscopy of B_2O_3 in molten alkali metal fluorides / M. Makyta // Chem. Papers. – 1993. – V. 47. -№ 5. – P. 306-309.

30. Беляев А.И. Физико–химические процессы при электролизе алюминия / А.И. Беляев – М.: Metallurgizdat, 1947. –С. 248.

31. Девяткин С.В. Физическое, химическое и электрохимическое поведение оксида бора в криолит–глиноземных расплавах / С.В. Девяткин, Г. Каптай // Прикладная электрохимия. – 2002. – Т. 75. – № 4. – С. 565–568.

32. Barton C. J. Phase relations in fluoroborate systems I: Material preparation and the systems NaF--NaBF_4 and KF--KBF_4 / C. J. Barton, L. O. Gilpatrick, J. A. Bornmann, H. H. Stone, T. N. McVay // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1971. – V. 33. – Issue 2. – P. 337-343.

33. Селиванов В.Г. Термический анализ систем $\text{KBF}_4\text{-KF-B}_2\text{O}_3$ и $\text{NaBF}_4\text{-NaF-B}_2\text{O}_3$ / В.Г. Селиванов // Изв. Вузов. Цв. металлургия. - 1960. - №3. - С. 112.
34. Maya L. Crystalline compounds and glasses in the system $\text{B}_2\text{O}_3\text{-NaF-NaBF}_4$ / L. Maya // J. of the American Ceramic Society. – 1977. - V. 60. - № 7-8. - P.323-328.
35. Напалков В.И. Легирование и модифицирование алюминия и магния / В.И. Напалков, С.В. Махов - М.: МИССИС. – 2002 - 375 с. ISBN 5-87623-100-2.
36. Павликов В.Н. Система $\text{NaF-B}_2\text{O}_3$ / В.Н. Павликов, В.А. Юрченко, Е.С. Луговская, Н.Л. Коробанова, С.Г. Тресвятский // ЖНХ. – 1974. – Т. 19. - Вып. 6. – С. 1597-1560.
37. Khokhlov, V. Heat capacity and thermal conductivity of molten ternary lithium, sodium, potassium, and zirconium fluorides mixtures / V. Khokhlov, I. Korzun, V. Dokutovich, E. Filatov // Journal of Nuclear Materials. – 2011. - V. 410. - Issues 1–3. – P. 32-38.
38. Chen R. Phase Diagram of the System KF-AlF_3 / R. Chen, G. Wu, Q. Zhang // Am. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83. - № 12. – P. 3196–98.
39. Mullabaev A. Properties of the $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ system as operating medium for pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel / A. Mullabaev, O. Tkacheva, V. Shishkin, V. Kovrov, Yu. Zaikov, L. Sukhanov, Yu. Mochalov // Journal of Nuclear Materials 500. – 2018. – P. 235-241.
40. Катаев А.А. Температура ликвидуса фторидных систем $(\text{KF-AlF}_3)\text{-KBF}_4$, $(\text{KF-NaF-AlF}_3)\text{-KBF}_4$ и $[(\text{KF-NaF-AlF}_3)\text{-KBF}_4]\text{-Al}_2\text{O}_3$ / А.А. Катаев, А.В. Руденко, О.Ю. Ткачева, Ю.П. Зайков // IV Международная научно-практическая конференция "Научные перспективы XXI века. Достижения и перспективы нового столетия". Россия. Новосибирск. 15-16.08. Ежемесячный научный журнал– 2014. – №3. – Ч. 6. – С. 141-143.
41. Катаев А.А. Термическая Устойчивость KBF_4 в легкоплавких криолитовых расплавах / А.А. Катаев, А.В. Руденко, О.Г. Резницких, Н.Г. Молчанова, А.Е. Дедюхин, А.А. Редькин, О.Ю. Ткачева, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2014. - № 6. С. 16-22.
42. Катаев А.А. Температура ликвидуса борсодержащих электролитов для

получения Al-B сплавов / А.А. Катаев, О.Ю. Ткачева, А.Е. Дедюхин, А.В. Руденко, Ю.П. Зайков // Труды Международной научно-практической конференции «Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья», Россия, г. Екатеринбург, 5-7.11.2014 г., с 263-267.

43. Chin D.A. Liquidus curves for aluminum cell electrolyte. IV. System Na_3AlF_6 and $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ with MgF_2 , Li_3AlF_3 , and K_6AlF_6 / D.A. Chin, E.A. Hollingshead // J. Electrochem. Soc. - 1966. – V.113. – P. 736.

44. Руденко А.В. Растворимость Al_2O_3 в расплавах $(\text{KF-NaF-AlF}_3)\text{-KBF}_4$ / А.В. Руденко, А.А. Катаев, Ю.П. Зайков // Тезисы III Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств», Россия, г.Санкт-Петербург, 17-19.11.2014 г., с 204-205.

45. Tkacheva O. Physical-chemical properties of potassium cryolite-based melts containing KBF_4 / O. Tkacheva, A. Kataev, A. Redkin, A. Rudenko, A. Dedyukhin, Yu. Zaikov // ECS Transactions. – 2014. – V. 64. – Issue 4. – P. 129-133.

46. Катаев А.А. Возможности использования криолитовых расплавов в качестве среды для получения сплавов Al-B / А.А. Катаев, О.Ю. Ткачева, А.А. Редькин, А.Е. Дедюхин, Ю.П. Зайков // Тезисы докладов XX Менделеевского съезда, Екатеринбург 26 - 30 сентября 2016, т. 3, с 160.

47. Gliesse P.J.M. The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ / P.J.M. Gliesse, W.R. Foster // Nature. - 1962. – V.195.- №. 4836 - P. 69-70.

48. Janz G. Thermodynamic and Transport Properties for Molten Salts: Correlation Equations for Critically Evaluated Density, Surface Tension, Electrical Conductance, and Viscosity Data / G. Janz // J. Phys Chem. Ref. Data. – 1988 - 17(2). – P. 1.

49. Kataev A. The Behavior of KBF_4 in Potassium-Cryolite-Based Melts / A. Kataev, O. Tkacheva, A. Redkin, A. Rudenko, A. Dedyukhin, Yu. Zaikov // J. Electrochem. Soc. – 2015. - V. 162(4). -P. H283–H286.

50. Dedyukhin A. Density and Molar Volume of KF-NaF-AlF_3 Melts with Al_2O_3 and CaF_2 Additions / A. Dedyukhin, A. Kataev, A. Redkin, Yu. Zaikov // ECS

Trans. – 2014. - V. 64(4). – p. 151-159.

51. Осипова Л.М. Структура расплава B_2O_3 по данным спектроскопии комбинационного рассеяния / Л.М. Осипова, А.А. Осипов, В.Н. Быков // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» - 2003. № 1(21). — URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/magm-34.pdf.

52. Goubeau F.L. Raman-Spectren und Structur von Boroxol-Verbindungen / F.L. Goubeau, H Keller // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1953. - V. 272. - № 5-6. - P. 303-312.

53. Galeener F.L. Jr. Vibrational spectra and structure of pure vitreous B_2O_3 / F.L. Galeener, G. Lucovsky, J.C. Mikkelsen // The American Physical Society, Physical Review B. – 1980. - V. 22. - № 8. - P. 3983-3990.

54. Krogh-Moe J. Interpretation of infrared spectra of boron oxide and alkali borate glasses / J. Krogh-Moe // Phys. Chem. Glasses. – 1965. – P. 46–54.

55. Soppe W. New insights into the structure of B_2O_3 glass / van der C Marel, van W.F Gunsteren, den H.W Hartog // J. non-Cryst. Solids. – 1988. - V. 103. - № 213. - P.201.

56. Babushkina O. Raman and infrared spectroscopic studies of (NaF-KF)- K_2MoO_4 - B_2O_3 melts and the mechanism of electrodeposition of molybdenum / O. Babushkina, G. Voyiatzis, T. Østvold // Acta Chem. Scand. - 1999. –V. 53. – P. 320–328.

57. von Barner J. H. Vibrational spectroscopic study on fluorooxoborate formation in fluoride melts: Indications of $B_2OF_6^{2-}$ and $B_3O_3F_6^3$ / J.H. von Barner, K.B. Andersen, R.W. Berg // J. Mol. Liq. – 1999. – V. 83 - P. 141–151.

58. Guopeng H. Fluorooxoborates: Ushering in a New Era of Deep Ultraviolet Nonlinear Optical Materials / H. Guopeng, W. Ying, Zh. Bingbing, P. Shilie // Chem. Eur. J. 10.1002/chem.201802787

59. Cakmak G. $Na_3B_3O_3F_6$: Synthesis, Crystal Structure, and Ionic Conductivity / G. Cakmak, T. Pilz, M. Jansen // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2012. – V. 638. - P.1–6.

60. Auguste F. The Dissociation of Fluoroaluminates in FLiNaK and CsF – KF Molten Mixtures: A Raman Spectroscopic and Solubility Study / F. Auguste, O. Tkatcheva, H. Mediaas, T. Østvold, B. Gilbert // *Inorganic Chemistry*. - 2003. - V. 42. - №. 20. - P. 6338–6344.
61. Knyazyan N. B. Oxyfluoride borate glasses / N.B. Knyazyan // *Proceedings of State Engineering University of Armenia, Chemical and Environmental Technologies*. – 2012. – Issue 15. – № 2. – P. 9–31.
62. Fischer R. Crystal structure of synthetic $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$: a member of the mullite family closely related to boralsilite / R. Fischer, V. Kahlenberg, D. Voll, K. MacKenzie, M. Smith, B. Schnetger, H. Brumsack, H. Schneider, // *Am. Mineral*. - 2008 - P. 918–927.
63. Fisch M. Crystal-chemistry of mullite-type aluminoborates $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ and Al_5BO_9 : a stoichiometry puzzle / M. Fisch, T. Armbruster, D. Rentsch, E. Libowitzky, T. Pettke, J. // *Solid State Chem*. – 2011. - P. 70–80.
64. Robert, E. Structure and Thermodynamics of Alkali Fluoride – Aluminum Fluoride – Alumina Melts. Vapor Pressure, Solubility, and Raman Spectroscopic Studies / E. Robert, J.E. Olsen, V. Danek, E. Tixhon, T. Ostvold, B. Gilbert, // *J. Phys. Chem. B*. – 1997. – V. 101. – P. 9447–9451.
65. Wu H. Borate fluoride and fluoroborate in alkali-metal borate prepared by an open high-temperature solution method / H. Wu, H. Yu, Q. Bian, Z. Yang, S. Han, S. Pan // *Inorg. Chem*. 2014. – V. 53. - P. 12686–12688.
66. Kataev A. Interaction of B_2O_3 with molten KF-AlF_3 and KF-NaF-AlF_3 / A. Kataev, O. Tkacheva, I. Zakiryanova, A. Apisarov, A. Dedyukhin, Y. Zaikov, // *Journal of Molecular Liquids*. - 2017. –V. 231. - P. 149 – 153.
67. Utigard T.A. The production of Al-B, Al-Ti, and Al-Ti-B alloys by electrolysis / T.A. Utigard, Qing Bin Wei, J.M. Toguri // A volume in *Proceedings of Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy*. - 1990. - P. 49-57.
68. Осинцев О. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. Фазовые равновесия в сплавах / О. Осинцев // М.: Машиностроение. - 2009. - С.

352.

69. Carlson O. The Al-B (Aluminum-Boron) System / O.N. Carlson // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1990. – V. 11. – P. 560-566.

70. Haenni M. Boron in Aluminum and Aluminum Alloys / M.E. Haenni // *Rev. Metall. (Paris)*. – 1926. – V. 23. – P. 342-352.

71. Meissner K. Aluminum-Boron Alloys / K.L. Meissner // *Z Metallkd (German)*. – 1926. – V. 18. – P. 324-325.

72. Serebryanskii T. Concerning the Constitutional Diagram of the System Aluminum-Boron / T. Serebryanskii, V.A. Eperbaum, G.S. Zhdanov // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. – 1961. – V. 141. – P. 1244-1246.

73. Hoffman W. Contribution to the Knowledge of the Aluminum-Boron System / W. Hoffman, W. Janiche // *Z. Metallkd (German)*. – 1936. – V. 28. – P. 1-5.

74. Serebryanskii, V. T. Equilibrium Diagram of the Aluminum-Boron System / V.T. Serebryanskii, V.Z. Eperbaum, G.S. Zhdanov, // *Russ J. Inorg. Chem.* – 1967. – V. 12. – P. 1311-1316.

75. Murray J.L. Binary Alloy Phase Diagrams / J.L. Murray // *ALCOA Tech. Center, private communication*. – 1989.

76. Maxwell I. The Constitution of the System Al-Ti-B with Reference to Aluminum-Base Alloys / I. Maxwell, A. Hellawell // *Metall. Trans.* – 1972. – V. 3. – P. 1487-1493.

77. Fjellstedt J. Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Al-rich side of the Al-B system / J. Fjellstedt, A.E.W. Jarfors, T. El-Benawy // *Materials & Design*. – 2001. – V. 22. – P. 443-449.

78. Giardini A. A. Vector Hardness Properties of Boron and Aluminum Borides Boron: Synthesis, Structures and Properties / A.A. Giardini, J.A. Kohn, L. Toman, D.W. Eckart, W.E Nye, G.K. Gaulle // *Plenum Press, New York*. – 1960. – P. 140-157.

79. Duschanek H. The Al-B (Aluminum-Boron) System / H. Duschanek, P. Rogl // *Journal of Phase Equilibria*. – 1994. – V. 15. – P. 543-552.

80. Khaliq A. Analysis of boron treatment for V removal using AlB_2 and AlB_{12}

based master alloy / A. Khaliq, M.A. Rhamdhani, G.A. Brooks, J. Grandfield // *Light Metals*. – 2014. – P. 963-968.

81. Hoard J. An Analysis of Polymorphism in Boron Based upon X-ray Diffraction Results / J.L. Hoard, E. Newkirk // *J. Am. Soc. Chem.* – 1960. – V. 82. – P. 70-76.

82. Hoard J. The Beta-Rhombohedral Boron Structure / J.L. Hoard, R.E. Hughes // *Boron: Preparation, Properties, and Applications*, G.K. Gaulle, EcL, Plenum Press, New York. – 1965. – P. 81-95.

83. Chen Z. Grain refinement and tensile properties improvement of aluminum foundry alloys by inoculation with Al–B master alloy / Z. Chen, T. Wang, L. Gao, H. Fu, T. Li // *Materials Science and Engineering*. – 2012. – A. 553. – P. 32–36.

84. Birol, Y. Al–Ti–B grain refiners via powder metallurgy processing of Al/K₂TiF₆/KBF₄ powder blends / Y. Birol // *J. Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 480. – P. 311–314.

85. Birol Y. Production of Al–B alloy by heating Al/KBF₄ powder blends / Y. Birol // *J. Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 481. – P. 195–198.

86. Wang Q. Production of Al–B master alloys by mixing KBF₄ salt into molten aluminum / Q. Wang, H. Zhao, Zh. Li, L. Shen, J. Zhao // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2013. – V. 23. – P. 294–300.

87. Крымов А.П. Разработка технологии получения лигатуры Al-Ti-B / А.П. Крымов, В.В. Нерубашенко, В.В. Волейник, В.И. Напалков, С.Г. Бурдин // *Цветные металлы*. - 1979. - №9. - С.81–81.

88. Savas Ö. A Taguchi optimisation for production of Al–B master alloys using boron / Ö. Savas, R. Kayikci // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2013. – V. 580 - P. 232–238.

89. Utigard T. The properties and uses of fluxes in molten aluminum processing / T. Utigard, K. Friesen, R. Roy, J. Lim, A. Silny, C. Dupuis // *JOM*. – 1998. – V. 50. – P. 38-43.

90. Коротков В.Г. Рафинирование литейных алюминиевых сплавов / В.Г. Коротков - М.: Машгиз. - 1963 – С. 126.

91. Альтман М.В. Плавка и литье легких сплавов / М.В. Альтман, А.А. Лебедев, М.В. Чухров. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Metallurgiya, 1969. – 680 с.
92. Thonstad J. Aluminium Electrolysis: Fundamentals of the Hall-Heroult process. 3rd edition / J. Thonstad, P. Fellner, G. M. Haarberg, J. Hives, H. Kvande, Å. Sterten // Aluminium-Verlag Marketing and Kommunikation GmbH. - Dusseldorf. - 2001. – P. 153.
93. Moldovan P. Thermodynamics of interactions in Al-K₂TiF₆-KBF₄ system / P. Moldovan, M. Butu, G. Popescu, M. Buzatu, E. Usurelu, V. Soare, D. Mitrica // Revista de Chimie. – 2010. – V. 61. – P. 828–832.
94. Kataev, A. The Behavior of KBF₄ in Potassium-Cryolite-Based Melts / A. Kataev, O. Tkacheva, A. Redkin, A. Rudenko, A. Dedyukhin, Yu. Zaikov // Journal of The Electrochemical Society. – 2015. – V. 162. - №4. – P. 283-286.
95. Ткачева О.Ю. Флюсы для получения сплавов алюминий-бор / О.Ю. Ткачева, А.А. Катаев, А.А. Редькин, А.В. Руденко, А.Е. Дедюхин, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2016. – № 5. – С. 387-396.
96. Катаев А. Получение Сплавов Al-B в Расплавленных Солях / А.А. Катаев, А.В. Суздальцев, О.Ю. Ткачева, Ю.П. Зайков // Труды Кольского научного центра РАН. – 2015. – Вып. 5. – №31. – С. 139-143.
97. Катаев, А. Получение сплавов Al-B с использованием альтернативных флюсов / А.А. Катаев, А.В. Суздальцев, В.А. Ковров, О.Ю. Ткачева, Ю.П. Зайков // Труды VII Международного Конгресса и Выставки «Цветные металлы и минералы. – Красноярск: – 2015. – С. 515-522.
98. Катаев А.А. Металлотермическое получение сплавов Al-B с использованием фторидных флюсов / А.А. Катаев, О.Ю. Ткачева, Ю.П. Зайков // Материалы IV международной научно-технической конференции «Металлургия цветных металлов», 30 ноября-01 декабря 2018 г. – С. 48-51.
99. Катаев А.А. Получение лигатуры Al-B алюмотермическим восстановлением KBF₄ и В₂О₃ в среде расплавленных солевых флюсов / А.А. Катаев, О.Ю. Ткачёва, Н.Г. Молчанова, Ю.П. Зайков // Известия вузов. Цветная

металлургия. 2019. - № 3 – С. 20-29.

100. Пат. RU2610182С2 Российская Федерация. Способ получения лигатурного сплава алюминий-бор / Ю.П. Зайков, О.Ю. Ткачева, А.А. Катаев, М.Ю. Микрюков, А.В. Суздальцев, Ю.М. Штефанюк, В.Х. Манн, Опубликовано: 08.02.2017