

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГАТУРЫ АІ–В АЛЮМОТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ KBF_4 И B_2O_3 В СРЕДЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ ФЛЮСОВ

© 2019 г. А.А. Катаев, О.Ю. Ткачёва, Н.Г. Молчанова, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 30.10.18 г., доработана 23.01.19 г., подписана в печать 25.01.19 г.

Исследован процесс получения лигатуры АІ–В методом алюмотермического восстановления KBF_4 и B_2O_3 с использованием фторидных флюсов KF–AlF_3 и KF–NaF–AlF_3 при температурах, соответственно, 983 и 1123 К и хлоридно-фторидных флюсов KCl–NaCl–KF при $T = 1173+1223$ К. Все эксперименты проводили при одинаковых условиях: скорость перемешивания расплавленной смеси – 400 об/мин, длительность синтеза – 30 мин. Максимальное количество бора (1,5 %) в сплаве АІ–В было получено в случае применения в качестве борсодержащего сырья KBF_4 (3 % в расчете на В) в среде KF–AlF_3 с мольным (криолитовым) отношением (КО) компонентов KF/AlF_3 , равным 1,3, при $T = 983$ К, при этом степень извлечения бора не превышала 75 %. Сравнимые результаты были получены в экспериментах с флюсом KF–NaF–AlF_3 (КО = 1,5) при $T = 1123$ К. Однако при увеличении концентрации задаваемого бора степень его извлечения существенно снижалась, что связано с разложением при более высокой температуре не только KBF_4 , но и менее термически устойчивого NaBF_4 , который образуется в результате обменной реакции в расплаве. Поэтому не рекомендуется использование солей натрия в качестве компонента флюса. Лигатуры АІ–В, полученные восстановлением KBF_4 в среде фторидных флюсов, представляли собой твердые растворы бора в алюминии, содержащие интерметаллид AlB_2 . Наименьшее количество бора в алюминии с минимальной степенью извлечения было получено в опытах с B_2O_3 в среде расплавленного KF–AlF_3 с КО = 1,5. Тем не менее результаты сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о равномерном распределении В в матрице АІ и отсутствии интерметаллидов, при этом найдено большое количество оксида Al_2O_3 , который является продуктом реакций B_2O_3 как с жидким АІ, так и с флюсом KF–AlF_3 .

Ключевые слова: алюмотермия, лигатура АІ–В, солевой флюс, калиевый криолит, бориды алюминия.

Катаев А.А. – мл. науч. сотр. лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН (620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20). E-mail: alexsandr_kataev@mail.ru.

Ткачёва О.Ю. – докт. хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН, проф. кафедры технологии электрохимических производств (ТЭХП) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: o.tkacheva@ihete.uran.ru.

Молчанова Н.Г. – науч. сотр. лаборатории состава вещества ИВТЭ УрО РАН. E-mail: molchanova@mail.ru.

Зайков Ю.П. – докт. хим. наук, науч. рук-ль ИВТЭ УрО РАН, проф., зав. кафедрой ТЭХП УрФУ. E-mail: Zaikov@ihete.uran.ru.

Для цитирования: Катаев А.А., Ткачёва О.Ю., Молчанова Н.Г., Зайков Ю.П. Получение лигатуры АІ–В алюмотермическим восстановлением KBF_4 и B_2O_3 в среде расплавленных солевых флюсов. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 3. С. 20–29. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-20-29.

Kataev A.A., Tkacheva O.Yu., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P.

Production of the АІ–В master alloy by KBF_4 and B_2O_3 aluminothermic reduction in molten salt flux medium

The study covers the process of obtaining the АІ–В master alloy by the KBF_4 and B_2O_3 aluminothermic reduction using KF–AlF_3 and KF–NaF–AlF_3 fluoride fluxes at 983 and 1123 K, respectively, and KCl–NaCl–KF chloride-fluoride fluxes at $T = 1173+1223$ K. All experiments were carried out under the same conditions: molten mixture stirring rate was 400 rpm, synthesis duration was 30 min. The maximum amount of boron (1,5 %) in the АІ–В alloy was obtained when using KBF_4 (3 % per В) as a boron-containing raw material in the KF–AlF_3 medium with a molar (cryolite) ratio (CR) of KF/AlF_3 equal to 1,3, at $T = 983$ K, while boron recovery ratio did not exceed 75 %. Comparable results were obtained in experiments with KF–NaF–AlF_3 flux (CR = 1,5) at $T = 1123$ K. However, with the increased concentration of fed boron its recovery ratio decreased substantially. It is connected with the higher decomposition temperature of not only KBF_4 , but also less thermally stable NaBF_4 formed as a result of exchange reaction in the melt. Therefore it is not recommended to use sodium salts as a flux component. The АІ–В master alloys obtained by KBF_4 reduction in fluoride fluxes were solid solutions of В in АІ containing the AlB_2 intermetallic compound. The lowest amount of boron in aluminum with the minimum degree of extraction was obtained in experiments with the B_2O_3 in molten KF–AlF_3 with CR = 1,5. Nevertheless, the results of scanning electron microscopy indicate a uniform distribution of В over the АІ matrix and the absence of intermetallic compounds, while a large amount of Al_2O_3 was found, which is the product of B_2O_3 reactions with both liquid АІ and KF–AlF_3 flux.

Keywords: aluminothermy, АІ–В master alloy, salt flux, potassium cryolite, aluminum borides.

Kataev A.A. – junior researcher of Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS (IHTE UB RAS) (620137, Russia, Ekaterinburg, Akademicheskaya str., 20). E-mail: aleksandr_kataev@mail.ru.

Tkacheva O.Yu. – Dr. Sci. (Chem.), leading researcher of IHTE UB RAS, prof. of the Department of the electrochemical engineering technology of the Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: o.tkacheva@ihte.uran.ru@mail.ru.

Molchanova N.G. – scientific researcher of IHTE UB RAS. E-mail: molchanova@mail.ru.

Zaikov Yu.P. – Dr. Sci. (Chem.), research adviser of IHTE UB RAS, prof., head of the Department of the electrochemical engineering technology of the UrFU. E-mail: Zaikov@ihte.uran.ru.

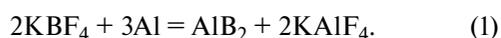
Citation: *Kataev A.A., Tkacheva O.Yu., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P.* Production of the Al–B master alloy by KBF_4 and B_2O_3 aluminothermic reduction in molten salt flux medium. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 3. P. 20–29 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-20-29.

Введение

Бор используется в производстве электротехнического алюминия в качестве рафинирующего компонента, способствующего повышению электропроводности алюминия. Он образует нерастворимые соединения с такими элементами, как титан, ванадий, хром, цирконий, которые часто являются примесями в алюминии. Бориды осаждаются в виде шлама, тем самым способствуя увеличению проводимости алюминия. Бор вводится в алюминий в виде лигатуры Al–B с общим содержанием бора 2–4 %. Растворимость бора в алюминии очень мала, поэтому лигатурные сплавы Al–B представляют собой композитную смесь из Al–B и боридов алюминия различного стехиометрического состава (AlB_2 , AlB_{10} , AlB_{12}). Чем более равномерно распределены бор и его интерметаллиды по объему лигатуры, тем эффективнее ее рафинирующее и модифицирующее действие [1].

Для получения лигатуры Al–B наибольшее распространение получил метод алюмотермического восстановления борсодержащих соединений как прямым сплавлением компонентов [2–12], так и с использованием солевых флюсов [13].

Авторы [5] исследовали получение сплавов Al–B восстановлением KBF_4 алюминием. Компоненты Al и KBF_4 перемалывали в мельнице и выдерживали при различных температурах. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгенофазового анализа (РФА) было выяснено, что взаимодействие происходит с образованием диборида алюминия при температуре 1148 К:



Исследования [14] показали, что лигатуру можно получать, используя более дешевый и более

обогащенный бором компонент B_2O_3 . Взаимодействие протекает в несколько стадий. Первая — при температурах 973–1123 К:



При $T = 1148$ К образовавшийся бор взаимодействует с избытком алюминия, образуя интерметаллид AlB_2 :



Тем не менее при температуре свыше 1273 К появляющийся в результате реакции (2) Al_2O_3 может образовывать с B_2O_3 сложные оксиды $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ или $\text{Al}_3\text{B}_2\text{O}_9$. Для того чтобы удалить оксид алюминия из реакционной зоны, B_2O_3 вводят в смеси с криолитом, что позволяет за счет растворения Al_2O_3 повысить усвояемость бора [14]. При выдержке реакционной смеси $\text{KBF}_4 : \text{Na}_3\text{AlF}_6 = 2 : 1$ в течение 5 мин при $T = 1073\text{--}1123$ К была достигнута степень извлечения бора более 90 %.

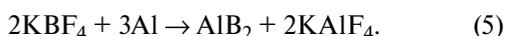
Наиболее критичный параметр процесса прямого сплавления Al и B_2O_3 — это растворимость бора в алюминиевой матрице. Авторам [15] удалось получить 2,14 мас.% B в Al. При этом наиболее важными параметрами процесса являются тип сплава (тип матрицы) и время выдержки. Отмечается, что температура выдержки и скорость охлаждения оказывают менее существенное влияние на величину растворимости B 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 частичек в алюминии, образование сложных оксидов, загрязняющих реакцию смесь и т.д.

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

Металлотермическое восстановление KBF_4 с применением солевых флюсов можно проводить при $T \sim 973 \text{ K}$ [3—5, 12, 13, 16]. В качестве солевого флюса используют KCl , KF—KCl (иногда вместе с Na_3AlF_6) при интенсивном перемешивании расплава в индукционных печах. Авторы [5] описывают процесс следующими реакциями:



Продукты реакции (4) KF и AlF_3 образуют калиевый криолит KAlF_4 . При восстановлении KBF_4 алюминием по реакциям (4) и (5) 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.

Недостатки данного способа — сложность управления алюмотермической реакцией (4), приводящей при локальных перегревах к высоким потерям бора в виде побочной реакции разложения KBF_4 до KF и BF_3 ; 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. Однако для масштабного получения лигатурных сплавов Al—В с воспроизводимыми характеристиками (содержание и распределение бора) необходим тщательный подбор оптимальных технологических режимов процесса.

Состав солевого флюса и его физико-химические характеристики могут существенно изменить условия получения сплава Al—В. В качестве альтернативных солевых флюсов могут быть использованы фторидные расплавленные соли KF—AlF_3

и KF—NaF—AlF_3 с мольным (криолитовым) отношением $\text{KO} = 1,3 \div 1,7$ [17]. Расплавленные смеси KF—AlF_3 с $\text{KO} = 1,3$ имеют температуру плавления 890 K , что ниже, чем температура плавления наиболее распространенного состава флюсов — эвтектики KCl—NaCl (938 K), и, следовательно, они должны обладать лучшими покровными свойствами. Неоспоримым преимуществом расплавленной соли KF—AlF_3 также является то, что она — хороший растворитель оксида алюминия. Растворимость Al_2O_3 в расплаве KF—AlF_3 составляет $4,7\text{—}6,9 \text{ мас.}\%$ в интервале температур $973\text{—}1073 \text{ K}$. Активность борсодержащего компонента (бора) в данных системах может быть понижена для замедления алюмотермической реакции и повышения степени ее управляемости. В качестве борсодержащего сырья для испытаний могут быть использованы как KBF_4 , так и B_2O_3 .

Физико-химические свойства солей KF—AlF_3 и KF—NaF—AlF_3 , содержащих KBF_4 и B_2O_3 , были описаны в работах [18, 19]. Найдено, что добавка KBF_4 повышает температуру ликвидуса расплавов калиевого и калий-натриевого криолитов с $\text{KO} = 1,3 \div 1,5$. Так, система [KF—AlF_3 с $\text{KO} = 1,3$]—[$10 \text{ мол.}\% \text{ KBF}_4$] имеет температуру ликвидуса 1043 K . Тем не менее растворимость Al_2O_3 в расплавах $\text{KF—AlF}_3\text{—KBF}_4$ и $\text{KF—NaF—AlF}_3\text{—KBF}_4$ практически в 2 раза выше, чем в этих же расплавах без добавок KBF_4 [18]. Также было ранее выяснено [20], что поведение B_2O_3 в расплавах криолитов имеет свои особенности. Температура ликвидуса квазибинарной фазовой диаграммы [KF—AlF_3]— B_2O_3 с $\text{KO} = 1,5$ и содержанием B_2O_3 до $10 \text{ мол.}\%$ не превышает 1043 K . При этом растворимость Al_2O_3 в этой системе достаточно высокая и составляет около $4,0 \text{ мол.}\%$.

Цель настоящей работы — определить принципиальную возможность получения лигатурных сплавов Al—В методом алюмотермического восстановления борсодержащих компонентов KBF_4 и B_2O_3 с использованием расплавленных солевых флюсов KF—AlF_3 и KF—NaF—AlF_3 .

Экспериментальная часть

Для исследования процесса алюмотермического получения лигатуры Al—В были проведены 4 серии экспериментов с солевыми флюсами на основе калиевого и калий-натриевого криолитов (KF—AlF_3 , KF—NaF—AlF_3) и хлоридно-фторидной смеси KCl—NaCl—KF . В качестве борсодержа-

Таблица 1
Состав флюсов и борсодержащих добавок

№ серии	Состав флюса, мас. %	КО [xKF + xNaF]/xAlF ₃	Борсодержащая добавка, мас. %	T _{раб.} К
1	48KF–52AlF ₃	1,3	1÷6 KBF ₄	983
2	51KF–49AlF ₃	1,5	1÷10 B ₂ O ₃	1073
3	16NaF–44KF–40AlF ₃	1,5	0,5÷5 KBF ₄	1123
4	40KCl–40NaCl–20KF	–	0,5÷5 KBF ₄	1173–1223

шего компонента испытывали соединения KBF₄ и B₂O₃. Состав флюсов и количество борсодержащих добавок приведены в табл. 1, где также указана рабочая температура процесса, которую обеспечивают флюсы выбранного состава в присутствии компонентов KBF₄ или B₂O₃.

Для проведения исследований использовали индивидуальные реагенты: обезвоженный фторид калия KF, фторид натрия NaF, тетрафтороборат калия KBF₄, оксид бора B₂O₃ марки ХЧ (ВЕКТОН), AlF₃ марки Ч (ВЕКТОН), металлический алюминий Al квалификации ЧДА (Реахим).

Калиевый криолит KF–AlF₃ и натриевый криолит NaF–AlF₃ получали сплавлением индивидуальных солей в соответствующих количествах для получения смеси с требуемым молярным соотношением компонентов. Состав KF–NaF–AlF₃ готовили сплавлением двух бинарных систем KF–AlF₃ и NaF–AlF₃. Приготовленные смеси хранили в закрытых контейнерах при комнатной температуре.

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

Влияние скорости перемешивания расплава и длительности синтеза на содержание бора в полученном алюминии при разных способах смешивания компонентов было исследовано в предварительных экспериментах [21]. Выяснено, что наибольшее содержание бора достигается в сплавах Al–В, полученных в результате порционного введения KBF₄ в солевой флюс. Скорость перемешивания не должна превышать 700 об/мин, так как энергичное перемешивание расплава в лабораторной ячейке приводит к уменьшению содержания бора в сплавах вследствие окисления бора и разбрызгивания расплава, однако снижение скорости перемешивания ниже 100 об/мин способствует неравномерному распределению бора в сплавах. Длительность синтеза 30–40 мин при температу-

рах от 973 до 1123 К достаточна для получения максимального насыщения алюминия по бору.

Таким образом, были выбраны параметры, которые сохранялись во всех экспериментах: скорость перемешивания расплавленной смеси — 400 об/мин, длительность синтеза — 30 мин.

Принципиальная схема экспериментальной ячейки приведена на рис. 1. Исследуемый флюс загружали в контейнер (стеклоуглерод), помещали в печь и нагревали до рабочей температуры. Алюминий (гранулы) загружали небольшими порциями. В тигель с расплавленным флюсом и алюминием на дне вводили рассчитанное количество добавки (KBF₄, B₂O₃) и опускали графитовую мешалку. Скорость перемешивания составляла 400 об/мин, длительность процесса восстановления во всех опытах — 30 мин. По истечении этого времени флюс и металлический сплав сливали в массивную стальную изложницу.

После охлаждения из королька сплава изготавливали шлиф для определения содержания и распределения бора методом сканирующей электрон-

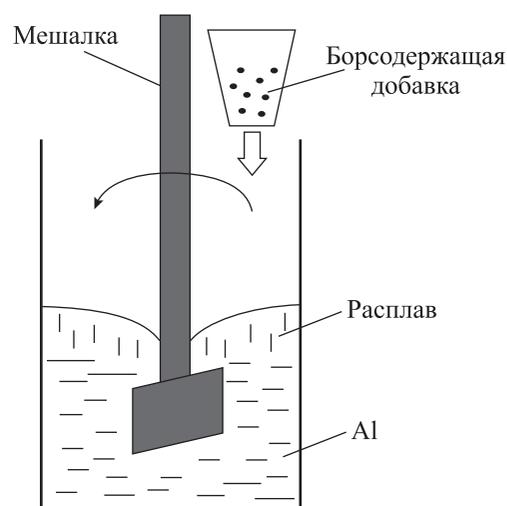


Рис. 1. Лабораторная ячейка для алюмотермического получения сплава Al–В

ной микроскопии (SEM) и энергодисперсионного микрорентгенофазового (EDX) анализа. Для этого использовали рентгенофазовый и микрорентгеноструктурный анализатор DMAХ-2500 (Rigaku, Япония) и сканирующий электронный микроскоп JSM-5900LV с микроанализатором «INCA Energy 250» и энергодисперсионным микроанализатором «INCA Wave 500» (JEOL, Япония). Элементный анализ сплавов Al–В осуществляли спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP) при помощи оптического эмиссионного спектрометра «iCAP 6300 Duo» (Thermo Scientific, США).

Результаты и их обсуждение

Были проведены 3 серии экспериментов по алюмотермическому восстановлению бора из KBF_4 и B_2O_3 с использованием солевых флюсов на основе калиевого и смеси калиевого и натриевого криолитов. Разные по составу флюсы обеспечивают возможность проведения процесса при значительно отличающихся температурах. Количество загружаемых борсодержащих добавок в расчете на элементарный бор, температура проведения эксперимента для каждой серии опытов указаны в табл. 2. Там же представлены результаты химического

анализа и расчет степени извлечения бора из его соединений.

Для сравнения было выполнено алюмотермическое восстановление бора из KBF_4 при таких же параметрах эксперимента, но с применением хлоридно-фторидного флюса $KCl-NaCl-KF$ при температурах 1173 и 1223 К. Результаты приведены в табл. 2.

Соотношение между количествами бора, вводимого в солевой расплав бора и полученного в сплаве Al–В, для всех проведенных экспериментов показано на рис. 2. Максимальное содержание бора (1,5 %) в сплаве Al–В было получено при восстановлении KBF_4 (3 % В) алюминием в среде $KF-AlF_3$ ($KO = 1,3$) при $T = 983$ К.

Степень извлечения бора (α) из его соединений в зависимости от количества задаваемого компонента при различных температурах приведена на рис. 3.

В условиях лабораторных опытов при механическом перемешивании расплава степень извлечения бора не превышала 75 %. Наилучшие показатели по извлечению В из KBF_4 были получены при температуре 983 К во флюсе $KF-AlF_3$ ($KO = 1,3$). Причем чем меньше масса добавки, тем выше величина α . При добавке 1 мас.% В (в виде KBF_4) $\alpha \sim 70$ % как при 983 К, так и при 1123 К, а при

Таблица 2

Степень извлечения бора при алюмотермическом восстановлении борсодержащего компонента с использованием флюсов на основе калиевого и смеси калиевого и натриевого криолитов

№ серии	Состав флюса	Добавка	№ опыта	T , К	Задано В, мас.%	Получено В в Al (метод ICP), мас.%	Степень извлечения В, %
1	$KF-AlF_3$ ($KO = 1,3$)	KBF_4	1	983	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	$KF-AlF_3$ ($KO = 1,5$)	B_2O_3	6	1073	0,5	0,13	26
			7		1,5	0,11	7,3
			8		3,0	0,13	4,3
3	$NaF-KF-AlF_3$ ($KO = 1,5$)	KBF_4	9	1123	1,0	0,70	70
			10		1,5	0,77	51
			11		3,0	0,80	27
4	$KCl-NaCl-KF$	KBF_4	12	1173	2,6	0,58	22,3
			13		4,4	0,69	15,7
			14	1223	2,6	0,60	23,1
			15		4,4	0,72	16,4

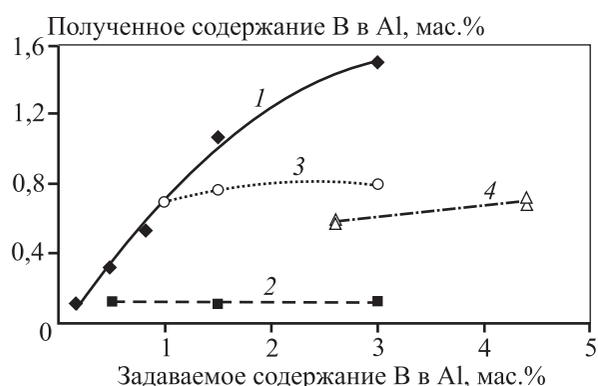


Рис. 2. Соотношение между количествами бора, вводимого в солевой расплав и полученного в сплаве Al–B
 1 – KF–AlF₃–KBF₄ (КО = 1,3); 2 – KF–AlF₃–B₂O₃ (КО = 1,5);
 3 – NaF–KF–AlF₃–KBF₄ (КО = 1,5); 4 – KCl–NaCl–KF–KBF₄

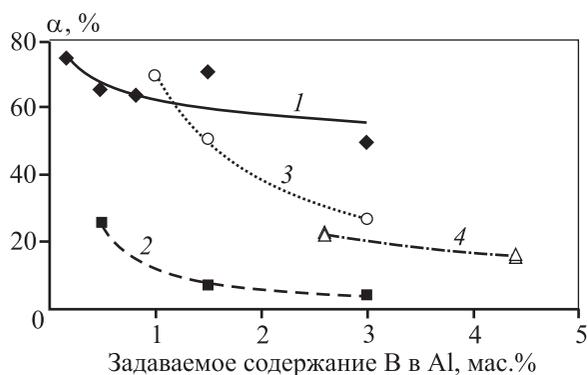


Рис. 3. Степень извлечения бора
 1 – KF–AlF₃–KBF₄ (6КО = 1,3); 2 – KF–AlF₃–B₂O₃ (КО = 1,5);
 3 – NaF–KF–AlF₃–KBF₄ (КО = 1,5); 4 – KCl–NaCl–KF–KBF₄

введении 3 мас.% В наблюдали $\alpha = 50 \%$ (983 К) и 28 % (1123 К).

Микрофотографии и карта распределения элементов в образцах сплавов Al–B в опытах № 5 и 11 (см. табл. 2), полученных восстановлением KBF₄ под флюсами KF–AlF₃ (КО = 1,3) при $T = 983$ К и NaF–KF–AlF₃ (КО = 1,5) при $T = 1123$ К, и сплава № 8 (см. табл. 2), полученного восстановлением B₂O₃ в среде KF–AlF₃ (КО = 1,5) при $T = 1073$ К, представлены на рис. 4–6. Элементный состав (в ат.%), определенный в разных точках спектров, сведен в табл. 3, 4.

Во всех образцах присутствует Fe, что, возможно, является результатом способа подготовки шлифов. Карты распределения Fe в сечении шлифов представлены на рис. 4, в, 5, в и 6, в.

В образцах № 5 и 11 присутствует кислород в небольшом количестве (см. табл. 3). На светлых участках микрофотографий этих образцов (см. рис. 4, уч. 4 и рис. 5, уч. 5 и 6) был обнаружен Al с небольшим количеством кислорода. Бор находится на участках более темного, серо-черного и черного цветов. Из рис. 4 и 5 и табл. 3 следует, что темные участки преимущественно состоят из AlB₂ (атомное отношение В/Al близко к 2). Особенно четко это прослеживается для образца № 11, полученного при $T = 1123$ К с использованием флюса, состоящего из смеси калиевого и натриевого криолитов. Тем не менее суммарное количество бора, определенное на одинаковой площади поверхности образцов № 5 и 11 с масштабной шка-

Таблица 3
Содержание элементов (ат.%) в образцах № 5 и 11

Спектр	Fe	B	O	Al	B/Al	O/Al
Образец № 5						
1	–	59,94	0,94	39,12	1,53	0,03
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
Образец № 11						
1	–	66,59	0,72	32,57	2,04	0,02
2	–	66,72	0,46	32,55	2,05	0,01
3	1,00	–	43,70	55,30	–	0,80
4	–	–	52,20	47,80	–	1,10
5	–	–	4,24	79,09	–	0,05
6	–	–	2,41	97,07	–	0,02

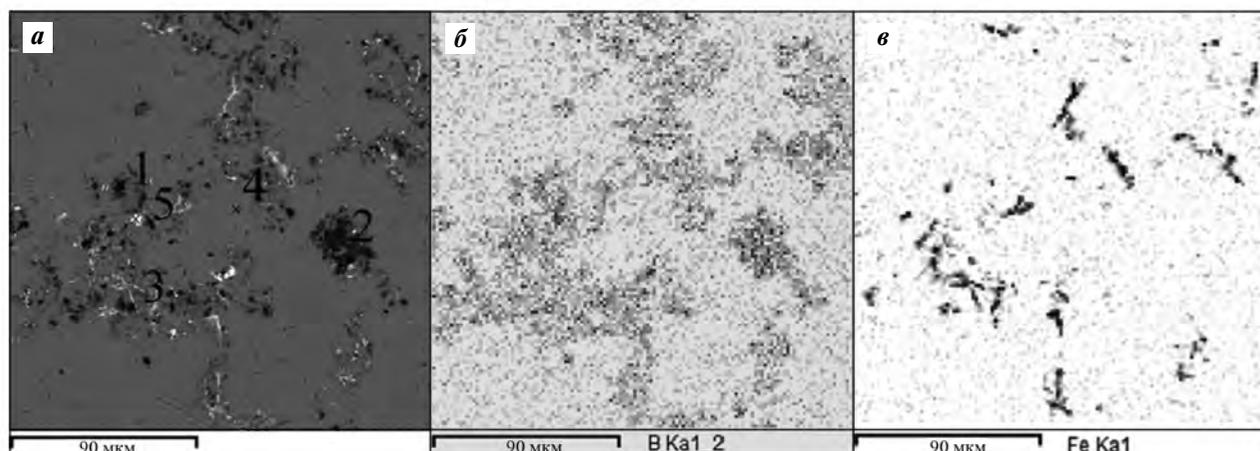


Рис. 4. Микрофотография (а) и карты распределения элементов В (б) и Fe (в) в образце № 5 сплава Al–В, полученного алюмотермическим восстановлением KBF_4 под флюсом $KF-AlF_3$ ($KO = 1,3$) при $T = 983$ К

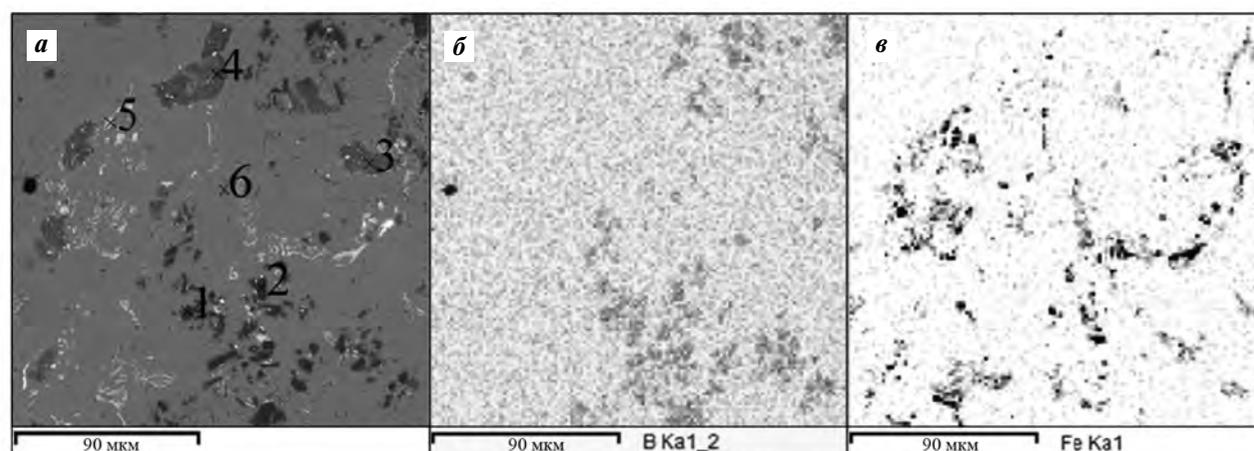


Рис. 5. Микрофотография (а) и карты распределения элементов В (б) и Fe (в) в образце № 11 сплава Al–В, полученного алюмотермическим восстановлением KBF_4 под флюсом $KF-NaF-AlF_3$ ($KO = 1,5$) при $T = 1123$ К

Таблица 4
Содержание элементов (ат.%) в образце № 8

Спектр	Fe	O	Al	B/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

лой 90 мкм (см. рис. 4, а и 5, а), составляет 10,04 и 2,19 мас.% соответственно. Следует отметить, что такая же тенденция проявляется и по результатам общего элементного анализа методом ICP (см. табл. 2): обнаружено большее содержание В в Al в образцах сплавов, полученных при $T = 983$ К в расплаве $KF-AlF_3$ ($KO = 1,3$).

Карты распределения бора для образцов № 5 и 11 представлены на рис. 4, б и 5, б. На фоне его равномерного распределения, характерного для твердого раствора Al–В, наблюдаются более интенсивно окрашенные зоны, соответствующие интерметаллиду AlB_2 . Следует отметить, что соединение AlB_2 обнаружено не было.

Из полученных результатов, представленных на рис. 2 и 3 и в табл. 2, следует, что наименьшее количество бора в алюминии с минимальной степенью извлечения было получено в опытах с B_2O_3 . Результаты SEM для образца, полученного с использованием B_2O_3 в качестве борсодержащей добавки (рис. 6, табл. 4), свидетельствуют об отсутствии интерметаллида AlB_2 . Однако элементный химический анализ показал наличие в среднем 0,13 мас.% В в Al, что соответствует составу истин-

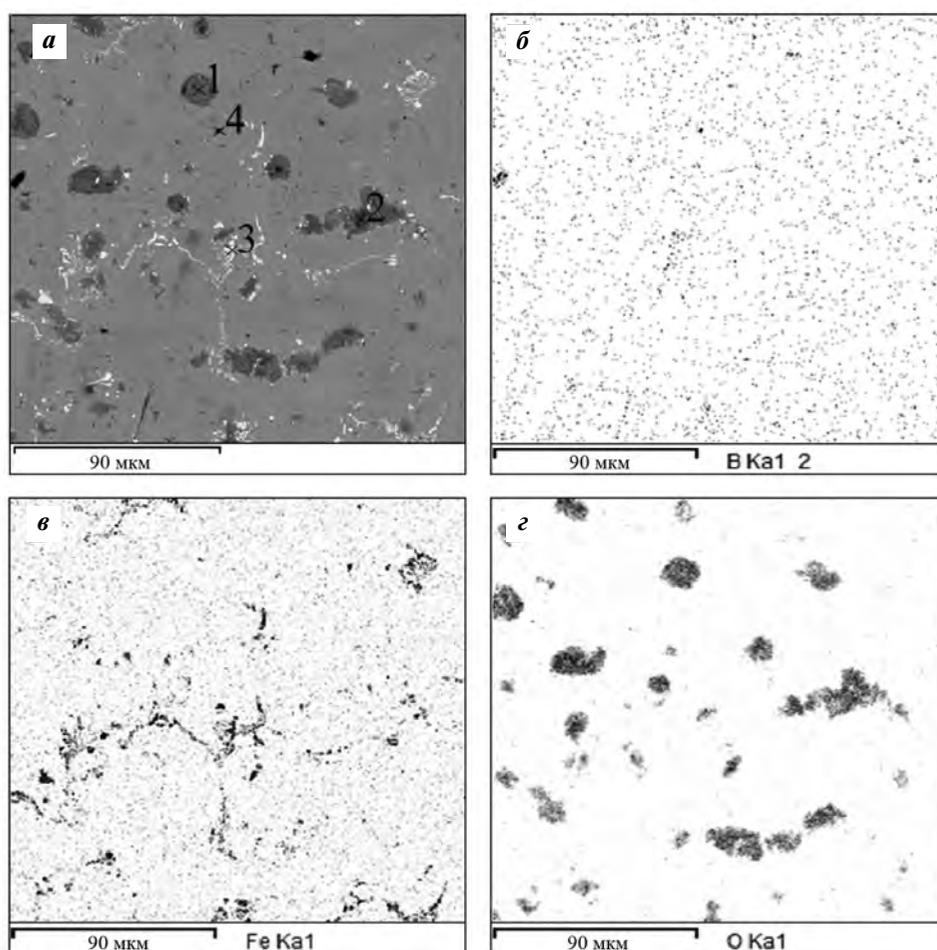
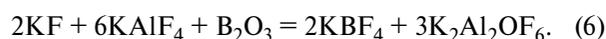


Рис. 6. Микрофотография (а) и карты распределения элементов В (б), Fe (г) и O (з) в образце № 8 сплава Al–В, полученного алюмотермическим восстановлением B_2O_3 под флюсом $KF-AlF_3$ ($KO = 1,5$) при $T = 1123$ К

ного раствора по фазовой диаграмме Al–В при $T = 1073$ К [22]. На рис. 6, б видно равномерное распределение бора в матрице алюминия. Тем не менее для этого образца (№ 8) характерно высокое содержание кислорода (рис. 6, з), что можно объяснить наличием в большом количестве Al_2O_3 . Расчетное атомное соотношение O/Al приведено в табл. 4. Оксид алюминия может образовываться в результате нескольких реакций: во-первых, при взаимодействии жидкого алюминия с оксидом бора по реакции (2); во-вторых, оксид бора взаимодействует с калиевым криолитом по следующей реакции:



Мы предполагаем [19], что первоначально B_2O_3 взаимодействует с калиевым криолитом $KF-AlF_3$ с образованием KBF_4 и Al_2O_3 . В уравнении (6) оксид алюминия записан в виде $K_2Al_2OF_6$, поскольку известно [23], что растворенный в криолитах

Al_2O_3 находится в форме фтороксоалюминатных комплексов. Калиевый криолит $KF-AlF_3$ с $KO = 1,3+1,5$ в уравнении (6) представлен в виде смеси KF и $KAlF_4$.

Микрофотография шлифа образца № 14, полученного в среде хлоридно-фторидного флюса $KCl-NaCl-KF$ при $T = 1223$ К, показана на рис. 7. Элементный анализ в разных точках приведен в табл. 5.

Следует отметить, что общий химический анализ содержания элементов в спектре 1 на рис. 7 не обнаружил присутствия бора. Однако в точках 2, 3 и 4 концентрация В составила 33–47 ат.%, а соотношение В/Al изменяется в интервале 1,3–4,3, что свидетельствует о наличии интерметаллидов. В целом, содержание В в полученном сплаве, согласно химическому анализу методом ICP, составило 0,6 мас.%, что явилось наименьшим значением во всех проведенных экспериментах по алюмотермическому восстановлению KBF_4 .

Таблица 5
Содержание элементов (ат.%) в образце № 14

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

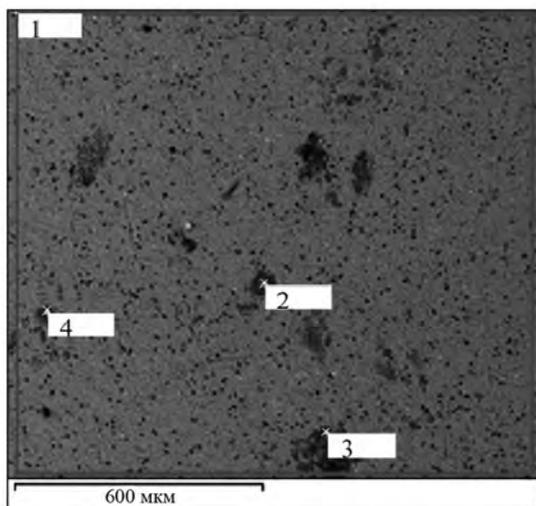


Рис. 7. Микрофотография образца № 14 сплава Al–B, полученного алюмотермическим восстановлением KBF_4 под флюсом KCl–NaCl–KF при $T = 1223 \text{ K}$

Таким образом, наилучшие результаты в лабораторных ячейках были получены при алюмотермическом восстановлении KBF_4 во флюсе KF–AlF_3 с $\text{KO} = 1,3$ при $T = 983 \text{ K}$. Следует отметить, что сравнимые результаты были также получены в экспериментах с флюсом KF–NaF–AlF_3 ($\text{KO} = 1,5$) при $T = 1123 \text{ K}$ при введении небольших добавок B. 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 [24, 25]. Поэтому использование солей натрия в качестве компонента флюса не рекомендуется.

Влияние температуры на количество получаемого бора в алюминии на практике сложно однозначно определить. С одной стороны, повышение температуры способствует увеличению растворимости бора в алюминии, а также образованию более богатых по бору интерметаллидных соеди-

нений. Например, образование AlB_{12} начинается при температуре 1248 K [2]. С другой стороны, при таких температурах наблюдаются интенсивное термическое разложение KBF_4 и образование летучего BF_3 . Поэтому на практике необходимо подбирать такие технологические условия (температуру, способ загрузки борсодержащего компонента, интенсивность перемешивания), при которых извлечение бора будет максимально высоким.

Заключение

Для получения лигатур Al–B с высоким содержанием бора в промышленных масштабах рекомендуется способ алюмотермического восстановления борсодержащего компонента KBF_4 под слоем солевого флюса KF–AlF_3 с мольным соотношением компонентов KF/AlF_3 , равным $1,3–1,5$, при температурах $973–1073 \text{ K}$.

Способ получения лигатуры с высоким содержанием бора путем восстановления B_2O_3 жидким алюминием под солевым флюсом KF–AlF_3 при $T = 1073 \text{ K}$ не может быть использован вследствие образования зашламляющего сплав оксида алюминия, который является продуктом реакций B_2O_3 как с жидким алюминием, так и с флюсом (KAlF_4).

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Литература/References

1. Попов Д.А., Огородов Д.В., Трапезников А.В. Альтернативные источники борсодержащего сырья для производства лигатуры Al–B (обзор). *Тр. ВИАМ*. 2015. No. 10. С. 41–47.
Popov D.A., Ogorodov D.V., Trapeznikov A.V. Alternative sources of boron-containing raw materials for the production of ligatures Al–B (review). *Trudy VIAM*. 2015. No. 10. P. 41–47 (In Russ.).

2. *Напалков В.И., Махов С.В.* Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСиС, 2002.
Napalkov V.I., Makhov S.V. Alloying and modifying aluminum and magnesium. Moscow: MISIS, 2002 (In Russ.).
3. *Chen Z., Wang T., Gao L., Fu H., Li T.* Grain refinement and tensile properties improvement of aluminum foundry alloys by inoculation with Al—B master alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. Vol. 553. P. 32—36.
4. *Birol Y.* Al—Ti—B grain refiners via powder metallurgy processing of Al/K₂TiF₆/KBF₄ powder blends. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 480. P. 311—314.
5. *Birol Y.* Production of Al—B alloy by heating Al/KBF₄ powder blends. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 481. P. 195—198.
6. *Wang X.* The formation of AlB₂ in an Al—B master alloy. *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 403. P. 283—287.
7. *Raj S.C., Skyllas-Klazaros M.* Electrochemical studies of the effect of TiO₂ and B₂O₃ additions on the aluminium deposition reaction in molten cryolite bath. *Electrochim. Acta*. 1992. Vol. 37. No. 10. P. 1787—1796.
8. *Sirtl E., Woerner L.M.* Preparation and properties of aluminum diboride single crystals. *J. Cryst. Growth*. 1972. Vol. 16. No. 3. P. 215—218.
9. *Birol Y.* Production of Al—Ti—B grain refining master alloys from B₂O₃ and K₂TiF₆. *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 443. P. 94—98.
10. *Mota J.M., Martinez M.A., Velasco F., Criado A.J.* Preparation of aluminium boride by powder technology. *Ceram. Int.* 2004. Vol. 30. No. 2. P. 301—306.
11. *Utigard, T.A., Friesen K., Roy R.R., Lim J., Silty A., Dupuis C.* The properties and uses of fluxes in molten aluminum processing. *JOM*. 1998. Vol. 50. P. 38—43.
12. *Wang, Q., Zhao H., Li Zh., Shen L., Zhao J.* Production of Al—B master alloys by mixing KBF₄ salt into molten aluminum. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2013. Vol. 23. P. 294—300.
13. *Birol Y.* An improved practice to manufacture Al—Ti—B master alloys by reacting halide salts with molten aluminium. *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 420. P. 71—76.
14. *Крымов А.П., Нерубашченко В.В., Волейник В.В., Напалков В.И., Бурдин С.Г.* Разработка технологии получения лигатуры Al—Ti—B. *Цвет. металлы*. 1979. No. 9. С. 81—82.
Krymov A.P., Nerubashchenko V.V., Voleinik V.V., Napalkov V.I., Burdin S.G. Development of Al—Ti—B ligature technology. *Tsvetnye metally*. 1979. No. 9. P. 81—82 (In Russ.).
15. *Savas Ö., Kayikci R.* A Taguchi optimisation for production of Al—B master alloys using boron. *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 580. P. 232—238.
16. *Moldovan P., Butu M., Popescu G., Buzatu M., Usurelu E., Soare V., Mitrica D.* Thermodynamics of interactions in Al—K₂TiF₆—KBF₄ system. *Revista de Chimie*. 2010. Vol. 61. P. 828—832.
17. *Аписаров А.П., Дедюхин А.Е., Редькин А.А., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П.* Физико-химические свойства расплавленных электролитов KF—NaF—AlF₃. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. No. 6. С. 672—678.
Apisarov A.P., Dedyukhin A.E., Redkin A.A., Tkacheva O.Yu., Zaikov Yu.P. Physicochemical properties of KF—NaF—AlF₃ molten electrolytes. *Russ. J. Electrochem.* 2010. Vol. 46. No. 6. P. 633—639.
18. *Ткачева О., Редькин А., Руденко А., Дедюхин А., Зайков Ю., Катаев А.* physical-chemical properties of potassium cryolite-based melts containing KBF₄. *ECS Trans.* 2014. Vol. 64 (4). P. 129—133.
19. *Руденко А.В., Ткачева О.Ю., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Дедюхин А.Е., Катаев А.А.* Флюсы для получения сплавов алюминий—бор. *Расплавы*. 2016. No. 5. С. 387—396.
Rudenko A.V., Tkacheva O.Yu., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Dedyukhin A.E., Kataev A.A. Fluxes for producing aluminum — boron alloys. *Raspilavy*. 2016. No. 5. P. 387—396 (In Russ.).
20. *Ткачева О., Закиряннова И., Аписаров А., Дедюхин А., Зайков Ю., Катаев А.* Interaction of B₂O₃ with molten KF—AlF₃ and KF—NaF—AlF₃. *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 231. P. 149—153.
21. *Суздальцев А.В., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П., Катаев А.А.* Получение сплавов Al—B в расплавленных солях. *Тр. Кольского науч. центра РАН*. 2015. Вып. 5 (31). С. 139—143.
Suzdal'tsev A.V., Tkacheva O.Yu., Zaikov Yu.P., Kataev A.A. Production of Al—B alloys in molten salts. *Trudy Kolskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2015. Vol. 5 (31). P. 139—143 (In Russ.).
22. *Duschanek H., Rogl P.* The Al—B (aluminum—boron) system. *J. Phase Equilib.* 1994. Vol. 15. P. 543—552.
23. *Дедюхин А.Е., Аписаров А.П., Ткачева О.Ю., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Фролов А.В., Гусев А.О.* Растворимость Al₂O₃ в расплавленной системе KF—NaF—AlF₃. *Расплавы*. 2009. No. 2. С. 23—28.
Dedyukhin A.E., Apisarov A.P., Tkacheva O.Yu., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Frolov A.V., Gusev A.O. Solubility of Al₂O₃ in the molten KF—NaF—AlF₃ system. *Raspilavy*. 2009. No. 2. P. 23—28 (In Russ.).
24. *Chrenkova M., Danek V., Vasiljev R., Silny A., Kremenetsky V., Polyakov E.* Density and viscosity of the (LiF—NaF—KF)eut—KBF₄—B₂O₃ melts. *J. Mol. Liq.* 2003. Vol. 102 (1—3). P. 213—226.
25. *Barton C.J., Gilpatrick L.O., Bornmann J.A., Stone H.H., McVay T.N., Insley H.* Phase relations in fluoroborate systems. I. Material preparation and the systems NaF—NaBF₄ and KF—KBF₄. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971. Vol. 33. Iss. 2. P. 337—343.