

На правах рукописи

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

Автореферат

Диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Екатеринбург

2019

Работа выполнена на кафедре Технологии электрохимических производств ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: Зайков Юрий Павлович
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии электрохимических производств ХТИ ФГАОУ ВО «УрФУ им. Первого президента России Б.Н. Ельцина»

Официальные оппоненты: Сабирзянов Наиль Аделевич,
доктор технических наук, заведующий лабораторией химии гетерогенных процессов Института химии твердого тела УрО РАН

Поляков Пётр Васильевич
доктор химических наук, профессор-консультант кафедры металлургии цветных металлов ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный Университет», директор ООО «Легкие металлы»

Ведущая организация: Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «25» сентября 2019 года в 13⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, направить по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне. E-mail: N.P.Kulik@ihte.uran.ru. Факс: +7(343)374-59-92.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН и на сайте ИВТЭ УрО РАН: http://www.ihte.uran.ru/?page_id=12340

Автореферат диссертации разослан «___» августа 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

В качестве источника бора при получении сплавов Al-B представляет интерес более дешевый и более обогащенный бором – V_2O_3 . Однако попытки получить лигатурный сплав Al-B непосредственно в промышленном электролизере при температуре около 1000 °C были безуспешны вследствие нестабильности процесса и большого зашламливания ванны.

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. 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 двухстадийный 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 $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 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 $[\text{KF}-\text{AlF}_3]-\text{KBF}_4$, $[\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3]-\text{KBF}_4$, $[\text{KF}-\text{AlF}_3]-\text{B}_2\text{O}_3$ и $[\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3]-\text{B}_2\text{O}_3$ в зависимости от состава и температуры.

2. Результаты изучения взаимодействия B_2O_3 с легкоплавкими криолитовыми расплавами $\text{KF}-\text{AlF}_3$ и $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3$.

3. Способ электролитического получения сплавов Al-B с высоким содержанием бора в расплавах $[\text{KF}-\text{AlF}_3]-\text{B}_2\text{O}_3$ при 700 °С.

4. Способ алюмотермического получения сплавов Al-B в легкоплавких криолитовых расплавах $[\text{KF}-\text{AlF}_3]-\text{KBF}_4$ и $[\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3]-\text{KBF}_4$ 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.

Апробация результатов и публикации

Результаты работы доложены и обсуждены на:

- Всероссийской конференции с элементами научной школы «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов» (Екатеринбург, ИМет УрО РАН, 2014).

- Международной научно-практической конференции "Научные перспективы XXI века. Достижения и перспективы нового столетия" (Новосибирск, 2014);

- Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств», (Санкт-Петербург, 2014);

- II Всероссийской научной конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2015);

- VII Международном Конгрессе и Выставке «Цветные металлы и минералы – 2015», (Красноярск, 2015);

- XX Менделеевском съезде (Екатеринбург, 2016);

- IV международной научно-технической конференции «Металлургия цветных металлов» (Екатеринбург, 2018).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК и зарубежных журналах, индексируемых в научных базах Scopus и Web of Science, 8 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях, а также 1 патент.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, основной части, включающей четыре главы, посвященных методике эксперимента, изложению результатов и их обсуждению, выводов и списка литературы. Материал работы изложен на 113 страницах, включает 46 рисунков, 13 таблиц и список литературы из 100 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и защищаемые положения.

В **первой главе** представлен перечень использующихся в работе методов исследования. Рассмотрены методы определения температуры ликвидуса, а именно: термический анализ по кривым охлаждения, а также термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия в комплексе с масспектрометрией. Описаны методики определения растворимости оксидов бора и алюминия в расплавах на основе калиевого криолита: метод изотермического насыщения и метод определения растворимости по фазовым диаграммам. Подробно описаны: метод спектроскопии электрохимического импеданса для определения электропроводности расплавов, гравиметрический метод определения плотности расплавов. Приведён процесс пробоподготовки и проведения различных методов изучения состава и структуры сплавов и расплавов (рентгенофазовый анализ, элементный химический анализ, Раман спектроскопия). В конце главы представлен состав исследуемых электролитов (таблица 1).

Таблица 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 ₂ O ₃ при 800 °С		T _{лик.} , °С
		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

Во **второй главе** описаны результаты исследований физико-химических свойств расплавов на основе калиевого криолита, содержащих соединения бора.

Исследования термической устойчивости расплавленных солей KF-AlF₃-KBF₄(15 мол.%) и KF-NaF-AlF₃-B₂O₃(10 мол.%) с КО=1,3 в интервале температур от 25 до 800 °С методом ДСК и ТГ показали, что потеря массы образца

KF-AlF₃-KBF₄ составляет 3% (рис.1), а образца KF-NaF-AlF₃-B₂O₃ незначительна и составляет менее 0,4%.

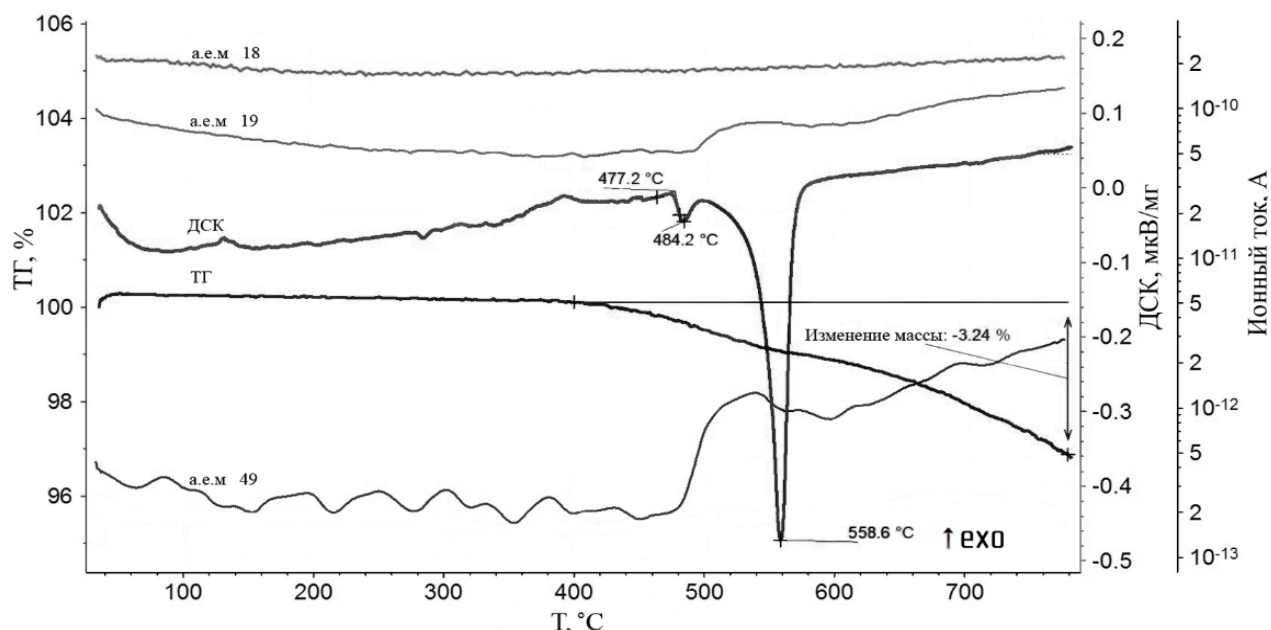


Рис. 1 - ДСК и ТГ в комплексе с масспектрометрией образца KF-AlF₃-KBF₄(15 мол.%) (КО=1,3)

Однако, в условиях проведения физико-химических исследований системы KF-AlF₃-KBF₄, а именно в процессе измерений температуры ликвидуса методом ТА, концентрация бора практически не менялась в процессе цикла «охлаждение–нагрев» (рис.2), что подтверждает устойчивость KBF₄ в расплавленном криолите KF-AlF₃ при температурах ниже 800 °С и возможность их использования при получении алюминиевых сплавов.

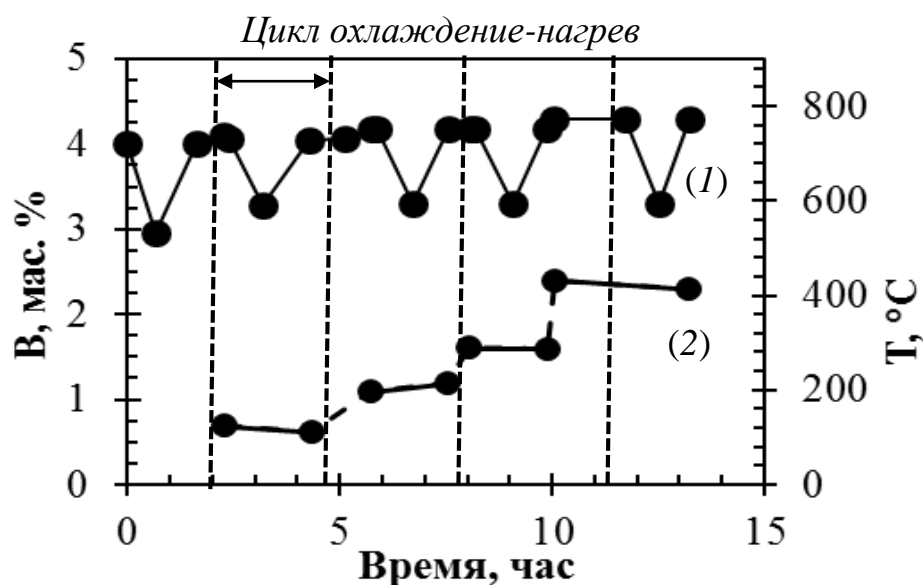


Рис. 2 – Изменение температуры (1) и концентрации бора (2) в системе KF-AlF₃-KBF₄ в течение нескольких циклов «охлаждение–нагрев» (метод ТА)

Исследования температуры ликвидуса криолитовых систем $[\text{KF-AlF}_3]\text{-KBF}_4$ и $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-KBF}_4$ (рис. 3), $[\text{KF-AlF}_3]\text{-B}_2\text{O}_3$ и $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-B}_2\text{O}_3$ (рис. 4) показали, что добавка KBF_4 до 10 мол.% значительно повышает температуру ликвидуса. Добавка B_2O_3 до 3 мол.% повышает температуру ликвидуса, тогда как последующее её добавление до 10 мол.% практически не влияет на температуру ликвидуса исследованных систем.

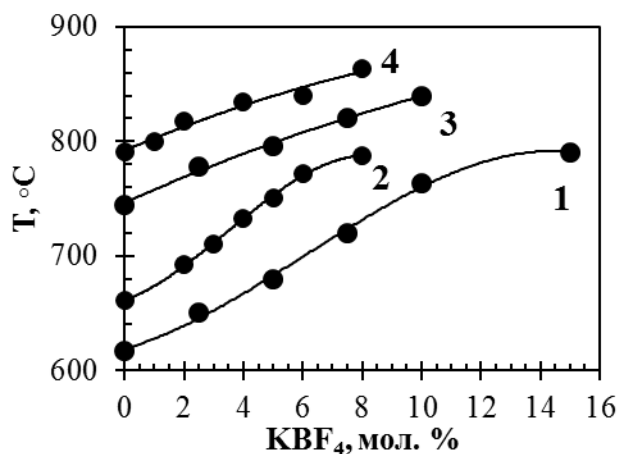


Рис. 3 - Влияние KBF_4 на температуру ликвидуса системы $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-KBF}_4$

- 1 – KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,3$);
- 2 – KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,4$);
- 3 – KF-NaF-AlF_3 ($\text{KO}=1,3$);
- 4 – KF-NaF-AlF_3 ($\text{KO}=1,5$)

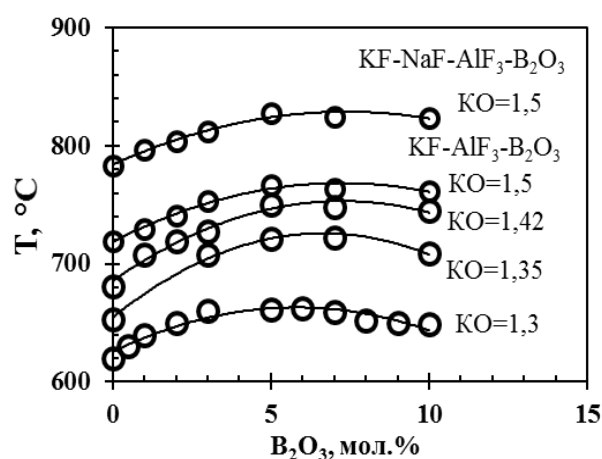


Рис. 4 - Влияние B_2O_3 на температуру ликвидуса систем $[\text{KF-AlF}_3]\text{-B}_2\text{O}_3$ и $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-B}_2\text{O}_3$

При исследовании растворимости Al_2O_3 в расплавленных криолитах KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 с добавками KBF_4 и B_2O_3 обнаружено, что добавка KBF_4 до 5 мол.% в расплавы KF-AlF_3 (рис. 5) и $\text{KF-NaF}(10\text{мас.}\%)\text{-AlF}_3$ (рис. 6) повышает

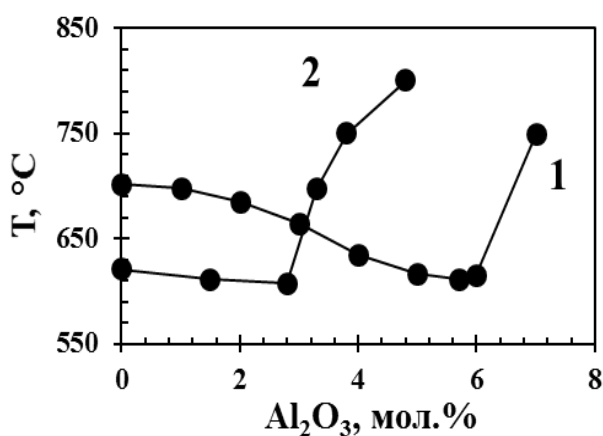


Рис. 5 - Влияние добавок Al_2O_3 на температуру ликвидуса расплавов:

- 1 - $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ (3 мол.%)
- 2 - KF-AlF_3

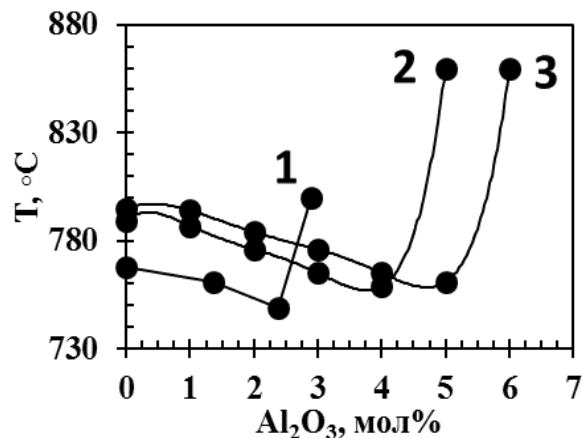


Рис. 6 - Влияние добавок Al_2O_3 на температуру ликвидуса расплавленных солей $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-KBF}_4$

- 1 – KF-AlF_3 ; 2 – $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ (3 мол.%)
- 3 – $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ (5 мол.%)

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 $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ с концентрацией KBF_4 до 5 мол.% и $\text{KO}=1,3\text{-}1,5$ значительно расширяется.

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°C (рис.7). При температурах выше 750°C растворимости Al_2O_3 в борсодержащих расплавленных солях понижается. В присутствии NaF в расплавленной криолитовой смеси ход кривой ликвидуса кардинально меняется (рис. 8). В квазибинарной системе $[\text{KF-NaF}(16 \text{ мол.}\%)\text{-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3(5 \text{ мол.}\%)]\text{-Al}_2\text{O}_3$ температура ликвидуса резко увеличивается с первыми добавками Al_2O_3 . Это можно объяснить образованием соединений $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{B}_2\text{O}_3$ с ограниченной растворимостью в криолитовых расплавах.

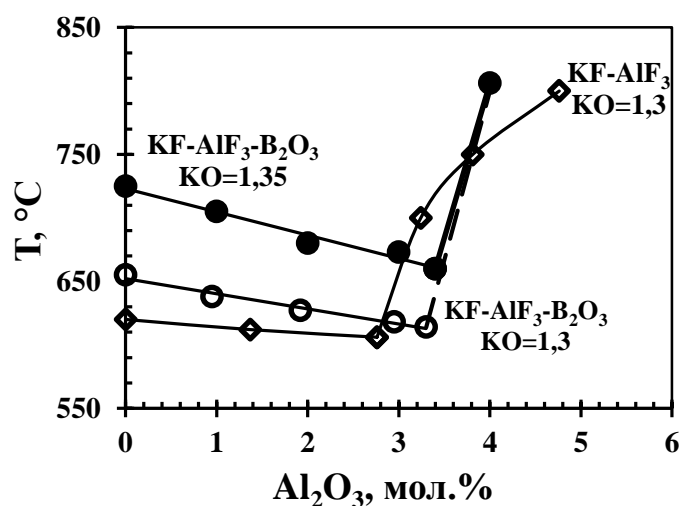


Рис. 7 - Влияние добавок Al_2O_3 на температуру ликвидуса расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3(5 \text{ мол.}\%)$ и KF-AlF_3

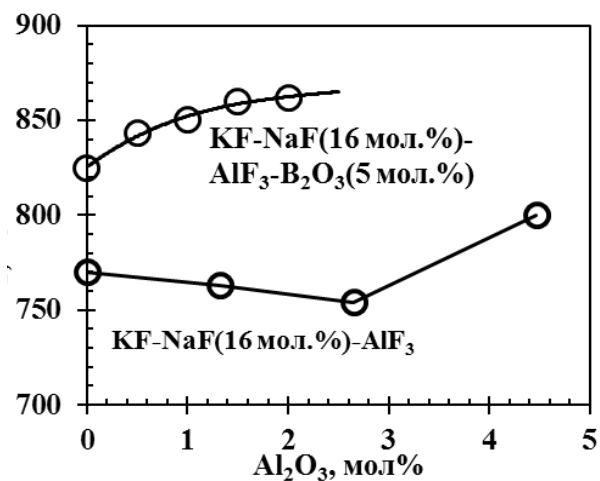


Рис. 8 - Влияние добавок Al_2O_3 на температуру ликвидуса систем: $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ с $\text{KO}=1,5$

Измерения электропроводности (κ) расплавленных солей $[\text{KF-AlF}_3]\text{-KBF}_4$ и $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-KBF}_4$, $[\text{KF-AlF}_3]\text{-B}_2\text{O}_3$ и $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-B}_2\text{O}_3$ (рис. 10) в температурном интервале от точки ликвидуса до 800°C позволили установить, что добавка KBF_4 до 10 мол.% практически не влияет на

электропроводность расплавов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ с низким KO (рис. 9). Добавка B_2O_3 существенно снижает электропроводность расплавленной соли калиевого криолита KF-AlF_3 , что указывает на взаимодействие B_2O_3 с KF-AlF_3 по уравнению:



Как видно из рис. 10, при добавлении Al_2O_3 в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (5 мол.%) ход кривой электропроводности сохраняется. Для сравнения на этом же рисунке приведена зависимость электропроводности расплава KF-AlF_3 от концентрации Al_2O_3 . С введением добавок как Al_2O_3 , так и B_2O_3 электропроводность

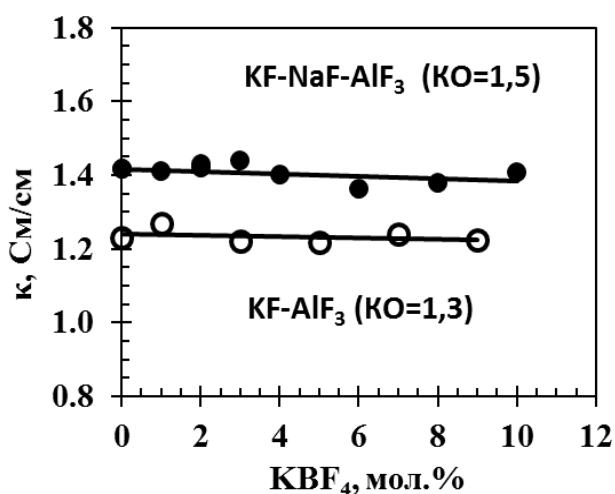


Рис. 9 - Влияние добавок KBF_4 на электропроводность расплавов KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 при $T=800\text{ }^\circ\text{C}$

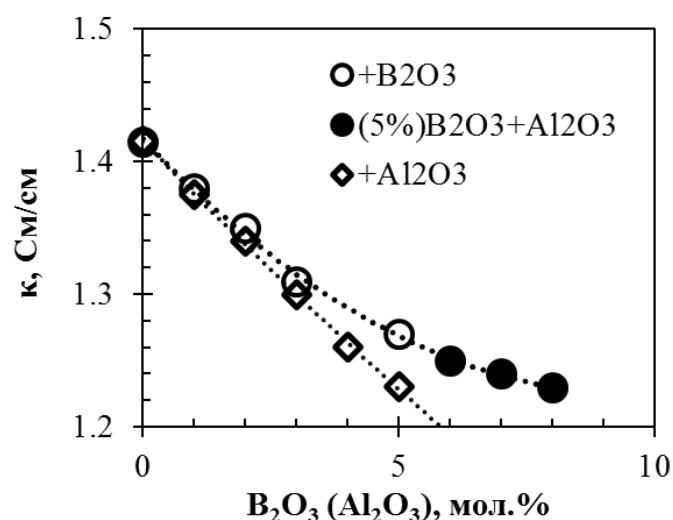


Рис. 10 - Влияние B_2O_3 и Al_2O_3 на электропроводность расплава KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,5$) при $840\text{ }^\circ\text{C}$

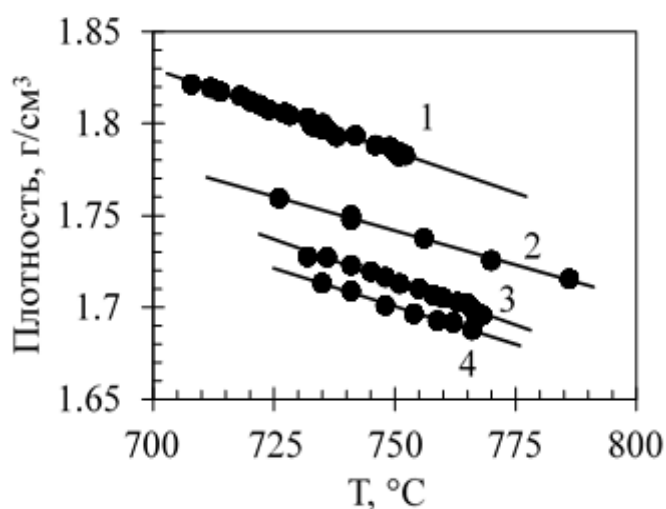


Рис. 11 - Температурная зависимость плотности расплавленной соли $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ с различным содержанием KBF_4 (мол.%): 1 – 0, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 7,5

практически совпадает в интервале концентраций от 0 до 3 мол.%, после чего её падение не такое резкое. Влияние KBF_4 , образующегося в результате реакции (1), то есть некоторое увеличение электропроводности, сказывается при более высоких концентрациях B_2O_3 .

Проведённые измерения плотности расплавленных солей KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,3$) с добавками KBF_4 в

температурном интервале от точки ликвидуса до 800 °С (рис. 11) выявили, что добавка KBF_4 до 8 мол.% понижает плотность расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$ с низким КО.

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 был сделан вывод о том, 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: такие расплавленные соли обладают более эффективной рафинирующей способностью по сравнению с известными хлоридно-фторидными флюсами вследствие хорошей растворимости в них оксида алюминия; 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.

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.

Таблица 2. 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
$\text{KF}(57-60)\text{-AlF}_3(43-40)$	KBF_4 0-10	620-800°С	До 8 мас.%
	B_2O_3 0-5	620-800°С	До 5 мас.%
$\text{KF}(40-44)\text{-NaF}(15.8-16.0)\text{-AlF}_3(43-40)$	KBF_4 0-10	800-900°С	До 8 мас.%

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, результаты которого представлены в **третьей главе**. Раман спектры образцов $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$, $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 12-14.

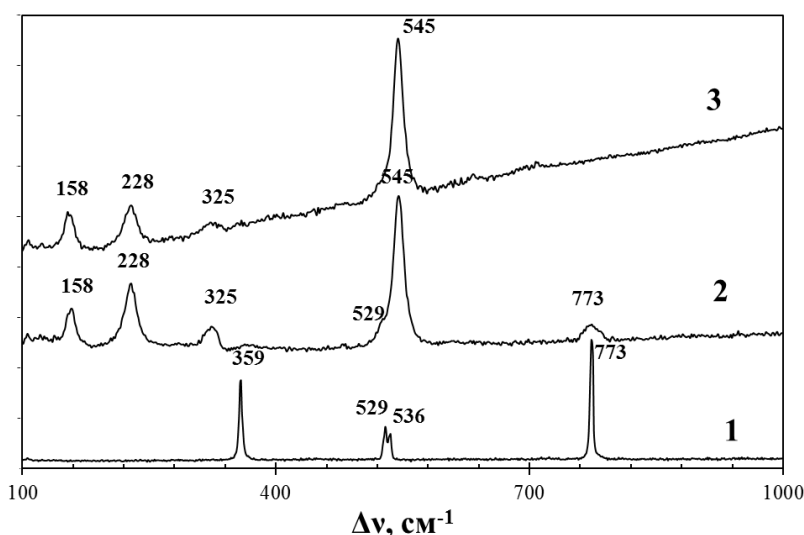


Рис. 12 - Раман спектры образцов:
1 - KBF_4 , 2 - $\text{KF-AlF}_3\text{-KBF}_4$, 3 - KF-AlF_3

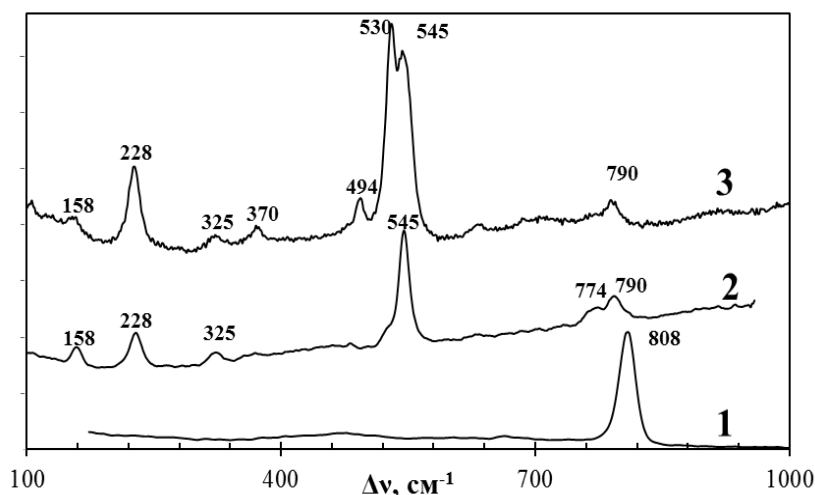


Рис. 13 - Раман спектры образцов: 1 - B_2O_3 ;
2 - $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$; 3 - $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Полосы при 228, 325 и 545 cm^{-1} на спектре KF-AlF_3 (рис. 12) соответствует симметричным колебаниям аниона AlF_6^{3-} . Полоса при 158 cm^{-1} принадлежит фоновым колебаниям.

При введении KBF_4 в KF-AlF_3 на спектре проявляется полоса при 773 cm^{-1} , характерная для колебаний симметричного тетраэдрического аниона BF_4^- .

Смещение полосы, характерной для B_2O_3 , с 808 cm^{-1} в сторону более низких частот в спектре $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (рис. 13) может быть связано как с увеличением координационного числа бора по кислороду, так и с

внедрением ионов F, замещающих O. Можно предположить, что наблюдаемая полоса при 790 cm^{-1} в спектре $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ относится к колебаниям фтороксиборатной группы $[\text{BO}_x\text{F}_{4-x}]$.

Добавление Al_2O_3 к системе $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ приводит к относительному увеличению интенсивности полосы 790 cm^{-1} , приписываемой фтороксиборатам, и появлению новых полос в интервале частот 370-600 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к образованию анионов фтороксоалюмината.

В образце $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (рис. 14) была получена полоса при 791 cm^{-1} , относящаяся к структурной фтороксиборатной группе. Наличие полосы,

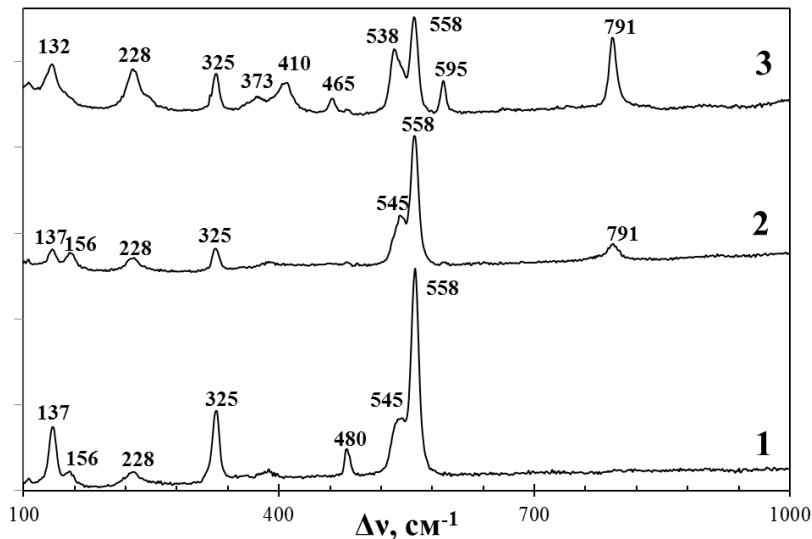


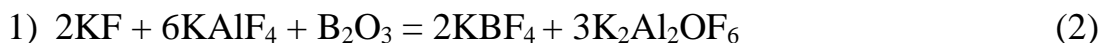
Рис. 14 - Раман спектры образцов калий-натриевых криолитов с добавками B_2O_3 и Al_2O_3 : 1 - $KF-NaF-AlF_3$, 2 - $KF-NaF-AlF_3-B_2O_3$, 3 - $KF-NaF-AlF_3-B_2O_3-Al_2O_3$

соответствующей BF_4^- в области 770 см^{-1} , не наблюдалось. Добавление Al_2O_3 к системе $KF-NaF-AlF_3-B_2O_3$ приводит к относительно увеличению интенсивности полосы 791 см^{-1} и появлению новых полос при $595, 465, 410$ и 373 см^{-1} .

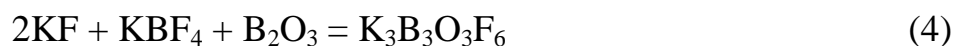
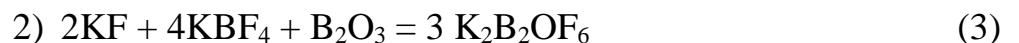
На основании анализа данных Раман спектров и ТА предложен механизм

взаимодействия B_2O_3 с расплавами $KF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3$ ($KO = 1,3-1,5$).

Реакция протекает в две стадии:



Реакция (2) происходит до тех пор, пока расплав не становится насыщенным по оксиду алюминия.



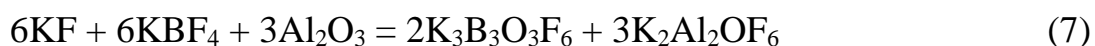
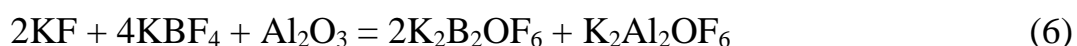
Равновесие между различными борсодержащими ионами, устанавливающееся в расплавленной смеси, может быть представлено как:



Тот факт, что количество образующегося KBF_4 уменьшается, а количество фтороксоборатов увеличивается с ростом концентрации B_2O_3 в расплаве $KF-AlF_3-B_2O_3$, хорошо согласуется с данными ТА системы $[KF-AlF_3]-B_2O_3$ (рис. 4). Как было показано в главе 2, добавки KBF_4 резко увеличивают температуру ликвидуса системы $[KF-AlF_3]-KBF_4$. Такая же тенденция наблюдается при введении первых порций B_2O_3 в расплав $KF-AlF_3$, что косвенно свидетельствует в пользу образования KBF_4 . Однако по мере увеличения содержания B_2O_3 в расплаве концентрация KBF_4 падает, что влияет на

уменьшение температуры ликвидуса из-за появления легкоплавких фтороксоборатов.

Предложенный механизм химического растворения B_2O_3 в калиевом криолите также подтверждается тем, что растворимость Al_2O_3 в расплаве $KF-AlF_3-B_2O_3$ несколько возрастает в присутствии B_2O_3 (рис. 7). А как следует из рис. 5, растворимость Al_2O_3 в расплаве $KF-AlF_3$ в присутствии KBF_4 увеличивается почти в два раза. Таким образом, взаимодействие оксида алюминия с расплавом $KF-AlF_3-B_2O_3$ 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 $[KF-AlF_3-B_2O_3]-Al_2O_3$ резко возрастает (рис. 7).

В четвертой главе исследованы процессы получения сплавов Al-B методами алюмотермического и электролитического восстановления борсодержащих компонентов с использованием расплавов на основе калиевого криолита, рекомендованных по результатам физико-химических исследований.

В результате лабораторных испытаний была отработана методика алюмотермического получения сплава Al-B с использованием солевых флюсов (табл. 2). Выбраны оптимальные режимы: порционная загрузка борсодержащего компонента в расплавленный алюминий, находящийся под флюсом; скорость перемешивания расплавленного алюминия – 400 об/мин; длительность синтеза – 30 мин.

В лабораторном реакторе были получены лигатуры Al-B алюмотермическим восстановлением KBF_4 с использованием фторидных флюсов $KF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3$ при 710 и 850 °С, соответственно, и хлоридно-фторидных флюсов $KCl-NaCl-KF$ при 900-950 °С. Максимальное количество бора (1,5%) в сплаве Al-B было получено при восстановлении KBF_4 (3% В) алюминием в среде $KF-AlF_3$ ($KO=1,3$) при 710 °С (рис.15). В этом же флюсе были получены наилучшие показатели по извлечению В ($\approx 70\%$).

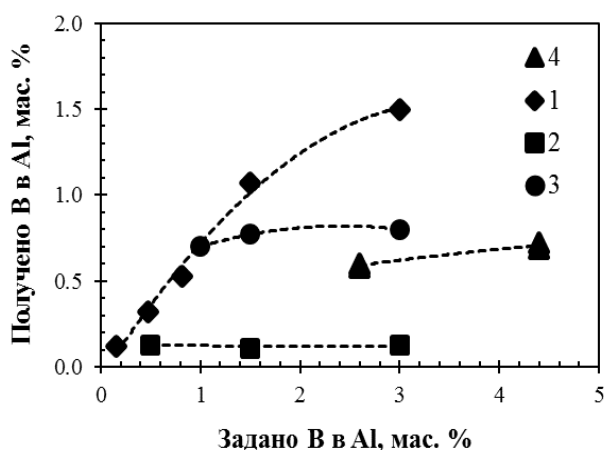


Рис. 15 - Соотношение между количеством вводимого в солевой расплав бора и полученным в сплаве Al-B:
 1 – KF-AlF₃-KBF₄ (KO=1,3);
 2 – KF-AlF₃-B₂O₃ (KO=1,5);
 3 – NaF-KF-AlF₃-KBF₄ (KO=1,5);
 4 – KCl-NaCl-KF-KBF₄

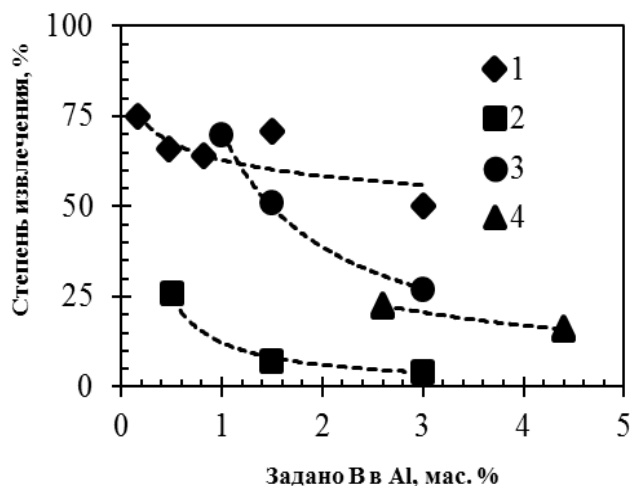


Рис. 16 - Степень извлечения бора:
 1 – KF-AlF₃-KBF₄ (KO=1,3);
 2 – KF-AlF₃-B₂O₃ (KO=1,5);
 3 – NaF-KF-AlF₃-KBF₄ (KO=1,5);
 4 – KCl-NaCl-KF-KBF₄

Сплавы Al-B, полученные восстановлением KBF₄ в среде фторидных флюсов KF-AlF₃ с KO=1,3 и KF-NaF-AlF₃ с KO=1,5 при температуре 710 и 850 °C представляют собой твёрдые растворы В в Al, содержащие интерметаллид AlB₂

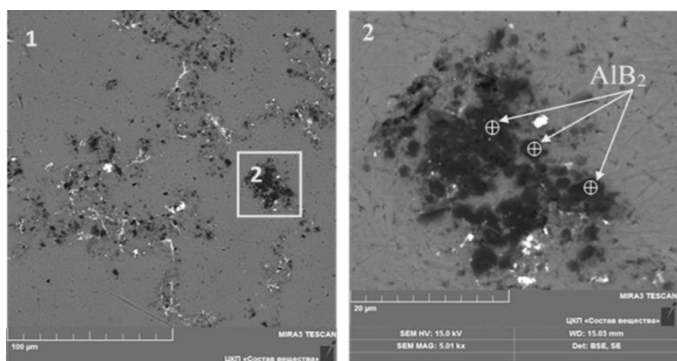


Рис. 17 – Микрофотография образца Al-B, полученного алюмотермическим восстановлением KBF₄ под флюсом KF-AlF₃ при 710 °C

(рис. 17).

При использовании B₂O₃ в среде KF-AlF₃ с KO=1,5 при температуре 800 °C были получены сплавы с низким содержанием бора (0,11-0,13 мас.%), которые представляют собой твёрдый раствор Al-B (рис. 18). Для этого образца характерно высокое содержание кислорода, что можно объяснить

наличием в большом количестве Al₂O₃. Интерметаллиды в этих образцах обнаружены не были.

Таким образом, алюмотермическое получение сплава Al-B с высоким содержанием В восстановлением B₂O₃ осложняется образованием зашламливающего сплав оксида алюминия, который является продуктом

взаимодействия B_2O_3 как с жидким Al, так и с расплавом $KF-AlF_3$.

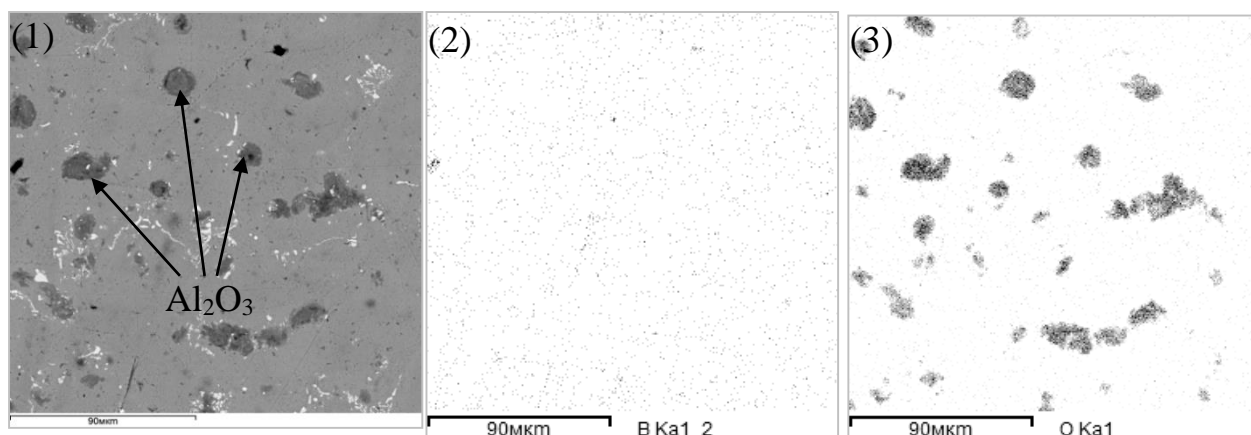


Рис. 18 – Микрофотография(1) и карты распределения В(2) и О(3) в образце сплава Al-B, полученного алюмотермическим восстановлением B_2O_3 под флюсом $KF-AlF_3$ при $800\text{ }^\circ\text{C}$

Таким образом, для получения лигатурных сплавов Al-B в промышленных масштабах рекомендуется способ алюмотермического восстановления борсодержащего компонента KBF_4 под слоем солевого флюса на основе калиевого криолита $KF-AlF_3$ или $KF-NaF-AlF_3$ с $KO=1,3-1,5$ при $700-800\text{ }^\circ\text{C}$.

Электролитическое получение сплава Al-B проводили в электролите $KF-AlF_3-B_2O_3$ с $KO=1,3$ при $700\text{ }^\circ\text{C}$. В качестве анода использовали цилиндрический графитовый стержень, катодом служил расплавленный алюминий на дне графитового тигля.

Изменение напряжения при электролизе и концентрации кислорода в пробах электролита показано на рис. 19. Точки 5, 7, 9 и 11 соответствуют времени

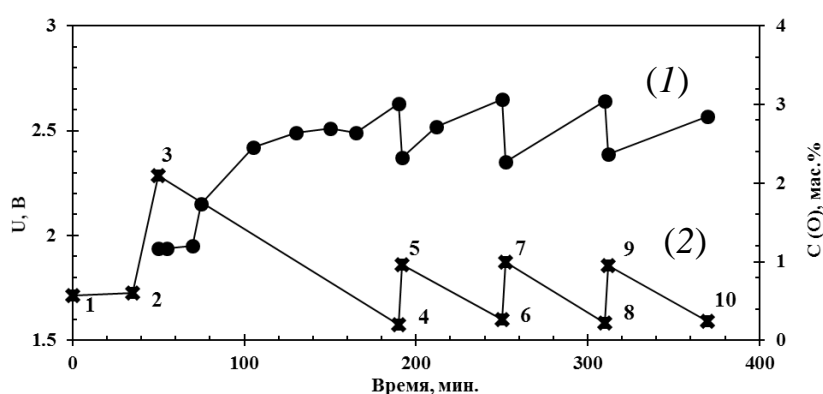


Рис. 19 – Изменение напряжения(1) при электролизе расплава $KF-AlF_3-B_2O_3$ при $700\text{ }^\circ\text{C}$ и концентрации кислорода(2) в пробах электролита

добавок состоящих из смеси B_2O_3 и Al_2O_3 ($B:Al=1:1$). В течение одного часа электролиза концентрация кислорода уменьшалась до $0,2\text{ мас.}\%$, что приводило к увеличению напряжения.

Таким образом, при данных условиях

проведения электролиза происходит электрохимическое восстановление Al_2O_3 в течении одного часа с выходом по току 75-80 %. По данным элементного химического анализа в течении всего электролиза КО электролита практически не меняется, т.е. процесс регенерации расплава от Al_2O_3 не изменяет состав основного электролита.

Микроструктура сплавов, полученных электролизом расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-V}_2\text{O}_3$, представлена на рис. 20. Интерметаллид AlB_2 достаточно равномерно распределён по объёму алюминия, а кислород практически отсутствует в объёме металла.

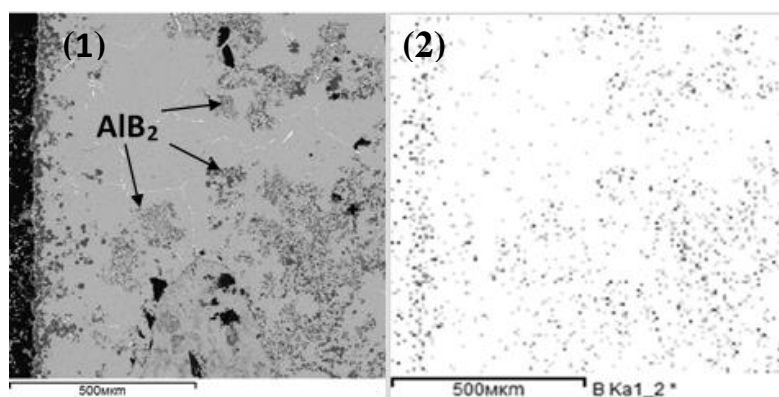


Рис. 20 – Микрофотография(1) и карта распределения В (2) в образце сплава, полученного электролизом $\text{KF-AlF}_3\text{-V}_2\text{O}_3$

В результате электролиза, был получен сплав Al-V с высоким содержанием В (7,5 мас,%). Установлено, что процесс электролиза протекает устойчиво с высоким выходом по току.

Технологические параметры получения сплава Al-V электролитическим восстановлением V_2O_3 : состав электролита: KF-AlF_3 с $\text{КО}=1,3$; начальная добавка V_2O_3 в пересчёте на $\text{V/Al}=3$ мас.%; температура 700°C ; плотность тока $0,3 \text{ A/cm}^2$; в течение электролиза подгружаются добавки смеси Al_2O_3 и V_2O_3 в соотношении $\text{V/Al}=1:1$.

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 V_2O_3 , в зависимости от состава и температуры. Показано, что исследуемые расплавы обладают достаточно высокой термической устойчивостью при температурах до 800°C . Определены составы расплавленных смесей, сочетание физико-химических свойств которых определяет широкие перспективы их использования в процессе получения сплавов Al-V 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 $KF-NaF-AlF_3$ ($KO = 1,3-1,5$): реакция на первой стадии протекает с образованием KBF_4 и Al_2O_3 , на второй стадии происходит образование фтороксборатов $K_2B_2OF_6$ и $K_3B_3O_3F_6$. В системе $KF-NaF-AlF_3-B_2O_3-Al_2O_3$ образуется плохо растворимое соединение $Na_2Al_2B_2O_7$. 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 °C) по сравнению с традиционными хлоридно-фторидными флюсами, в среде которых процесс протекает при температуре на 100 °C выше, а степень извлечения бора составляет 30%.

4. Предложен новый способ получения сплава Al-B электролизом расплава $KF-AlF_3-B_2O_3$ при 700 °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.%).

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Катаев А.А. Получение лигатуры Al-B алюмотермическим восстановлением KBF_4 и B_2O_3 в среде расплавленных солевых флюсов / Катаев А.А., Ткачёва О.Ю., Молчанова Н.Г., Зайков Ю.П. // Известия вузов. Цветная металлургия. 2019. №. 3. С. 20-29.

2. **Kataev A.** Interaction of B_2O_3 with molten $KF-AlF_3$ and $KF-NaF-AlF_3$ / **Kataev A.**, Tkacheva O., Zakiryanova I., Apisarov A., Dedyukhin A., Zaikov Y. // Journal of Molecular Liquids. 2017. V. 231. P. 149 – 153.

3. Tkacheva O. Novel molten salts media for production of functional materials / Tkacheva O., Redkin A., **Kataev A.**, Rudenko A., Dedyukhin A., Zaikov Yu. // MATEC Web of Conferences. 2016. V. 67. P. 06044.

4. Ткачева О.Ю. Флюсы для получения сплавов алюминий–бор / Ткачева О.Ю., **Катаев А.А.**, Редькин А.А., Руденко А.В., Дедюхин А.Е., Зайков Ю.П. // Расплавы. 2016. №. 5. С. 387-396.

5. **Kataev A.** The behavior of KBF_4 in potassium-cryolite-based melts / **Kataev A.**, Tkacheva O., Redkin A., Rudenko A., Dedyukhin A., Zaikov Yu. // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162(4). P. 283–286.

6. **Катаев А.А.** Термическая устойчивость KBF_4 в легкоплавких криолитовых расплавах / **Катаев А.А.**, Руденко А.В., Резницких О.Г., Молчанова Н.Г., Дедюхин А.Е., Редькин А.А., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П. // Расплавы. 2014. №. 6. С. 12-17.

7. Dedyukhin A. Density and molar volume of $KF-NaF-AlF_3$ melts with Al_2O_3 and CaF_2 additions / Dedyukhin A., **Kataev A.**, Redkin A., Zaikov Yu. // ECS Trans. 2014. V. 64(4). P. 151-159.

8. Tkacheva O. Physical-chemical properties of potassium cryolite-based melts containing KBF_4 / Tkacheva O., **Kataev A.**, Redkin A., Rudenko A., Dedyukhin A., Zaikov Yu. // ECS Trans. 2014. V. 64(4). P. 129-133.

Патент РФ:

1. Зайков Ю. П. Патент: RU2610182C2. Способ получения лигатурного сплава алюминий–бор / Зайков Ю. П., Ткачева О. Ю., Катаев А.А., Микрюков М. Ю., Суздальцев А. В., Штефанюк Ю. М., Манн В. Х. // Патент: RU2610182C2 Дата публикации заявки: 18.01.2017 Бюл. №. 2. Опубликовано: 08.02.2017 Бюл. №. 4.

Другие публикации:

1. **Катаев А.А.** Металлотермическое получение сплавов Al-B с использованием фторидных флюсов / **Катаев А.А.**, Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П. // Материалы IV международной научно-технической конференции «Металлургия цветных металлов». – Екатеринбург. – 30 ноября-1 декабря 2018 г. – С. 32-33.

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

3. **Катаев А.А.** Получение сплавов Al-B с использованием альтернативных флюсов / **Катаев А.А.**, Суздальцев А.В., Ковров В.А., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П. // Труды VII Международного Конгресса и Выставки «Цветные металлы и минералы – 2015». – Красноярск. – 14-17 сентября 2015 г. – С. 515-522.

4. **Катаев А.А.** Получение сплавов Al-B в расплавленных солях / **Катаев А.А.**, Суздальцев А.В., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П. // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. Вып.5(31). С. 139-143.

5. **Катаев А.А.** Термическая устойчивость расплавов (KF-NaF-AlF₃), перспективных для электролитического получения сплавов Al-B / **Катаев А.А.**, Руденко А.В., Зайков Ю.П. // Тезисы III Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств». – Санкт-Петербург. – 17-19 ноября 2014 г. – С. 205-206.

6. Руденко А.В. Растворимость Al₂O₃ в расплавах (KF-NaF-AlF₃)-KBF₄ / Руденко А.В., **Катаев А.А.**, Зайков Ю.П. // Тезисы III Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств». – Санкт-Петербург. – 17-19 ноября 2014 г. – С. 204-205.

7. **Катаев А.А.** Температура ликвидуса борсодержащих электролитов для получения Al-B сплавов / **Катаев А.А.**, Ткачева О.Ю., Дедюхин А.Е., Руденко А.В., Зайков Ю.П. // Труды Международной научно-практической конференции «Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья». – Екатеринбург. – 5-7 ноября 2014 г. – С. 263-267.

8. **Катаев А.А.** Температура ликвидуса фторидных систем (KF-AlF₃)-KBF₄, (KF-NaF-AlF₃)-KBF₄ и [(KF-NaF-AlF₃)-KBF₄]-Al₂O₃ / **Катаев А.А.**, Руденко А.В., Ткачева О.Ю., Дедюхин А.Е., Зайков Ю.П. // Труды IV Международной научно-практической конференции "Научные перспективы XXI века. Достижения и перспективы нового столетия". – Новосибирск. – 15-16 августа 2014 г. – №3. ч.6. с. 141-143.