

## IV. ФІЗИЧНА ХІМІЯ

УДК 546.27

DOI: 10.5281/zenodo.3551746

**В. В. Бугаєнко**

v.v.buhaenko@gmail.com

ORCID ID 0000-0002-4072-8739

**Р. Ю. Єрошов****ВЗАЄМОДІЯ АЛЮМІНІЮ З ФЛУОРВМІСНИМИ СОЛЬОВИМИ РОЗПЛАВАМИ****Бугаєнко В. В., Єрошов Р. Ю. Взаємодія алюмінію з флуорвмісними сольовими розплавами.** – Природничі науки. – 2019. – **16**: 79–83.

Сумський державний педагогічний університет імені А. С. Макаренка

Досліджена взаємодія твердого алюмінію з сольовими розплавами системи  $\text{KAlF}_4\text{-KBF}_4\text{-KCl}$  в інтервалі температур ( $^{\circ}\text{C}$ )  $470\div 600$ . У результаті металотермічної реакції отримано порошок бору чорно-коричневого кольору з дисперсністю частинок  $0,1\div 0,01$  мм. Відмічено зростання кількості продукту взаємодії при збільшенні температури, вмісту калій тетрафлуороборату в розплаві та питомої поверхні зразків алюмінію.

**Ключові слова:** сольовий розплав, алюміній, бор, калій тетрафлуороалюмінат, калій тетрафлуороборат.

**Bugaenko V. V., Eroshov R. Yu. Interaction of aluminum with fluorine-containing salt melts.** – *Prirodniči nauki*. – 2019. – **16**: 79–83.

Sumy State Pedagogical University named after A. S Makarenko

The interaction of solid aluminum with salt melt systems of the  $\text{KAlF}_4\text{-KBF}_4\text{-KCl}$  system in the temperature interval ( $^{\circ}\text{C}$ )  $470\div 600$  was studied. As a result of the metallothermic reaction, a boron powder of black-brown color with particle size distribution of  $0.1\div 0.01$  mm was obtained. An increase in the amount of interaction product with increasing temperature, content of potassium tetrafluoroborate in the melt and the specific surface of aluminum samples was noted.

**Key words:** saline melt, aluminum, boron, potassium tetrafluoroaluminate, potassium tetrafluoroborate.

**Постановка проблеми.**

Суміші порошків алюмінію і бору, їх сплавів та бориди алюмінію мають широке застосування в порошковій металургії, при виготовленні бор-армованих алюмінієвих матричних композитів та покращення структури і властивостей алюмінієвих сплавів. Особлива увага приділяється технологіям синтезу дибориду алюмінію, як матеріалу що використовується у авіаційній і космічній галузях.

Умовно всі відомі методи отримання лігатури Al–B можна розділити на такі групи:

- порошкова металургія;
- пряме сплавлення алюмінію з чистим бором або боридами (безпосередня взаємодія металу з бором за зовнішнього нагрівання (спікання),

сплавлення), зокрема ініційована дією зовнішнього джерела тепла на реакційну суміш з подальшим розігріванням її внаслідок виділення теплоти екзотермічної реакції (самопоширюваний високотемпературний синтез);

- алюмінотермічне відновлення борвмісних сполук;
- отримання боридів з наступним розчиненням їх в алюмінії (високотемпературний синтез, гальванічний спосіб, карботермічне відновлення та ін.) [3, 6, 8–11].

Промислові сплави Al–B отримують хімічною взаємодією розплаву  $\text{KBF}_4$  з розплавленим металевим алюмінієм [8, 11]. Бор відновлюється алюмінієм з фторидної солі і розподіляється нерівномірно в об'ємі розплавленого металу у вигляді боридів алюмінію  $\text{AlB}_2$  і  $\text{AlB}_{12}$ .

Відомі методи засновані на алюмотермічному відновленні борного ангідриду. Цей процес забезпечує в основному отримання збагаченої бором сполуки додекабориду  $\alpha\text{-AlB}_{12}$ . Оскільки оксид бору належить до важко-відновлюваних, а оксид алюмінію, що утворюється, має високу температуру плавлення, тривалий час досягти задовільних технологічних показників не вдавалося. Навіть за нагрівання шихти до 1273-1773K утворюється шлакоподібна маса, вилучення бориду з якої є дуже трудомістким процесом [4, 5].

Існуючі методи не є досконалими у зв'язку з екстремальними умовами процесів (високі температури, виділення отруйних речовин, ускладнення при введенні компонентів до рідкого алюмінію та неоднорідність отриманих сумішей алюмінію з бором і боридами внаслідок суттєвої різниці в густині речовин). В літературі обмаль інформації про взаємодію твердого алюмінію з сольовими розплавами які містять борвмісні сполуки.

Представляє інтерес дослідити гетерогенні процеси твердого алюмінію з борвмісними сольовими розплавами при яких можливе кероване регулювання співвідношення Al:B, незалежно від того бор буде в чистому вигляді чи у вигляді сполук алюмінію. Таке регулювання перспективне для використання сумішей і сплавів Al–B в порошковій металургії та при синтезі композиційних матеріалів з особливими властивостями (твердість, термостійкість, питома вага).

Дослідження нових способів отримання боридів алюмінію є актуальним завданням. Пошук оптимальних умов отримання сплавів Al–B продовжується і в наш час, що свідчить про невирішеність цієї проблеми.

**Метою роботи є з'ясування умов** взаємодії алюмінію з борвмісними компонентами в сольовому розплаві.

**Виклад основного матеріалу.** Представляє інтерес пошук способу отримання алюмоборних сплавів та синтезу боридів алюмінію в середовищі

йонних розплавів. Таким середовищем може бути розплав, що містить речовину здатну взаємодіяти з алюмінієм з утворенням боридів алюмінію. Серед умов при яких може відбуватися синтез боридів важливими є температура середовища, концентрація реагентів, тривалість процесу та поверхня у випадку гетерогенного процесу.

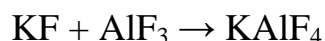
Як середовище для металотермічної реакції нами було обрано потрійну сольову систему  $\text{KAlF}_4\text{-KBF}_4\text{-KCl}$ , діаграма плавкості якої було досліджена співробітниками кафедри хімії СумДПУ імені А.С. Макаренка [1]. Вибір реакційного середовища ґрунтується на таких міркуваннях:

- калій тетрафлуороборат – борвмісна речовина, як комплексна сполука, більш термічно стійкій у сольовій суміші (де вистачає лігандів);
- введенням  $\text{KCl}$  і  $\text{KAlF}_4$  знижуємо температуру плавлення йонного розплаву і тим самим розширюємо інтервал температур для дослідження;
- $\text{KAlF}_4$  – речовина, що утворюється за літературними даними, при взаємодії алюмінію з калій тетрафлуороборатом, тобто не забруднює реактор сторонніми речовинами;
- згідно поверхні ліквідус обраної потрійної системи є можливість взяти для дослідів розплави з різним співвідношенням  $\text{KAlF}_4$  і  $\text{KBF}_4$  при майже однаковій температурі плавлення сольових сумішей.

Для проведення дослідів була задіяна піч-термостат шахтного типу з регулюванням температури в межах  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Піч-термостат має ніхромовий нагрівач. Діаметр печі  $\sim 40$  см, при цьому діаметр робочої зони  $\sim 5$  см.

Для контролю температури застосовували платина-платинородієву термопару і пірометр ОВЕН ТМР 200.

Солі  $\text{KBF}_4$  (ч.),  $\text{KCl}$  (х.ч.),  $\text{AlF}_3$  (ч.д.а.), використовували для приготування сольових сумішей після попереднього висушування і витримки у муфельній печі при температурі  $400^\circ\text{C}$ .  $\text{KF}$  (ч.д.а.) висушували при тривалій витримці (кілька діб) у вакуумній шафі при температурі  $150^\circ\text{C}$  з подальшим прожарюванням у муфельній печі. Калій тетрафлуороалюмінат синтезували за реакцією:



при температурі  $650\div 850^\circ\text{C}$  у платиновому посуді. Температури плавлення вихідних солей для приготування сольової суміші складалі:  $\text{KBF}_4$  –  $570^\circ\text{C}$ ,  $\text{KCl}$  –  $772^\circ\text{C}$ ,  $\text{KAlF}_4$  –  $575^\circ\text{C}$ .

Для дослідів використовували алюміній електротехнічного призначення у вигляді дроту з різним діаметром, який був нарізаний довжиною відповідно 1 см. і діаметром 1 мм, та довжиною 2 см. та діаметром 1,5 мм. Для першого дослідіу питома поверхня алюмінію складає  $1,57\text{ см}^2/\text{г}$ , для другого дослідіу  $2,36$

см<sup>2</sup>/г. Взаємодію алюмінієвих зразків з розплавленою сольовою сумішшю здійснювали у корундових тиглях об'ємом 60 см<sup>3</sup>. Наважка сольової суміші у кожному досліді складала 30 г.

З метою запобігання втрат твердих продуктів хімічної взаємодії, які в процесі хімічної реакції відокремилися від дротинок алюмінію застосовували ситечко з нержавіючої сталі.

Згідно термодинамічного прогнозу за величинами вільної енергії, ентальпії та ентропії (при стандартних умовах) можливі реакції за двома рівняннями:



Під час організації експерименту було проведено 9 дослідів в яких варіювали склад сольової суміші (вміст KBF<sub>4</sub>), температуру процесу, тривалість взаємодії та питому поверхню зразків алюмінію. Умови експерименту та результати представлені в таблиці 1.

Для ідентифікації продуктів взаємодії було використано рентгено-фазовий аналіз (метод порошків), який був зроблений на апараті ДРОН 3М. Результати рентгено-фазового аналізу було опрацьовано програмою March та було виявлено калій тетрафлуороалюмінат як продукт взаємодії. Порошок чорно-коричневого кольору отриманий в кожному з дослідів виявився рентгеноаморфним. Методом пікнометрії було визначено густину нашої речовини яка склала 2,30 грам на см<sup>3</sup>, що відповідає густині бору 2,34 грам на см<sup>3</sup> за довідниковими даними [2].

Таблиця 1

Умови та результати дослідів

№ досліду	Склад сольової суміші, мол.%			Температура, °С	Питома поверхня зразків алюмінію, см <sup>2</sup> /г	Тривалість досліду, хв	Маса відмитого порошку, г
	KCl	KBF <sub>4</sub>	KAlF <sub>4</sub>				
1	15,3	58	26,7	480	1,57	5	0,120
2	15,3	58	26,7	480	1,57	10	0,245
3	15,3	58	26,7	480	1,57	20	0,329
4	15,3	58	26,7	480	2,36	10	0,476
5	15,3	58	26,7	480	2,36	20	0,780
6	15,3	75	9,7	500	1,57	10	0,476
7	15,3	75	9,7	500	1,57	20	1,286
8	15,3	75	9,7	500	2,36	20	1,359
9	28,8	71,2	–	600	1,57	30	0,986

Таким чином, на відміну від даних відомих з літературних джерел [8, 11] при взаємодії калій тетрафлуороборату з рідким алюмінієм при температурах  $750\div 950^{\circ}\text{C}$  утворюється  $\text{AlB}_2$ , в наших дослідах при взаємодії твердого алюмінію з сольовим розплавом відбувається хімічна взаємодія за рівнянням (1). Тобто результатом хімічної взаємодії є отримання порошку бору та зростання в сольовому розплаві вмісту калій тетрафлуороалюмінату.

**Висновок.** Встановлено, що металевий алюміній у твердому стані хімічно взаємодіє з сольовим розплавом в інтервалі температур  $480\text{--}600^{\circ}\text{C}$  при різному вмістові калій тетрафлуороборату у суміші. Кількість утвореного продукту взаємодії зростає у порівняних умовах при збільшенні вмісту калій тетрафлуороборату, підвищенні температури процесу, часу витримки металевого алюмінію в сольовому розплаві та збільшенні питомої поверхні зразків алюмінію. В проведених нами дослідах утворюється продукт хімічної взаємодії – порошок бору з дисперсністю  $0,1 \div 0,01$  мм. чорно-коричневого кольору, густиною  $2,3$  грам на  $\text{см}^3$  за рівнянням (1). Питання гетерогенної взаємодії твердого алюмінію з борвмісними йонними розплавами потребує додаткових кінетичних досліджень при температурах наближених до температури плавлення алюмінію ( $652^{\circ}\text{C}$ ).

#### Список використаних джерел

1. Бугаєнко В. В., Мартинюк О. О. Низькоплавкі флуоровмісні розчинники оксиду алюмінію // Природничі науки: Збірник наукових праць. 2013. Вип. 10. С. 138–143.
2. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. Мн.: Современная школа, 2005. 608 с.
3. Малишев В. В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV–VIA груп і їх сполук в іонних розплавах. К.: Університет «Україна», 2004. 326 с.
4. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. Н., Неронов В. А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 356 с.
5. Серебрякова Т. И., Неронов В. А., Пешев П. Д. Високотемпературные бориды. М.: Металлургия, Челябин. отд-е, 1991. 367 с.
6. Lai J., Zhang Z., Chen X.-G. The thermal stability of mechanical properties of Al–B<sub>4</sub>C composites alloyed with Sc and Zr at elevated temperatures // Materials Science and Engineering. 2012. Vol. 532. P. 462–470.
7. Lin Y., Li Q., Fan Sh. Self-catalytic growth of aluminium borate nanowires // Chem. Phys. Letters. 2003. 375, № 5–6. P. 632–635.
8. Lovering D. G. Molten salt technology. New York: Plenum Press, 1982. 530 p.
9. Pat. 5531425 USA. Apparatus for continuously preparing castable metal matrix composite material / M. D. Skibo, D. M. Schuster, R. S. Bruski : Alcan Aluminum Corporation ; filing 07.02.1994 ; publ. 02.07.1996.
10. Pat. 6602314 USA. Aluminum composite material having neutron-absorbing ability / Y. Sakaguchi, T. Saida, K. Murakami, K. Shibue, N. Tokizane, T. Takahashi : Mitsubishi Heavy Industries, Ltd ; filing 27.07.2000 ; publ. 05.08.2003.
11. Wang X. The formation of  $\text{AlB}_2$  in an Al–B master alloy // J. Alloys and Compounds. 2005. 403. P. 283–287.