

УДК 620.193.43

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ В ОСНОВЕ СИНТЕЗА ЕГО ДИБОРИДА

В. В. Малышев, Д. Б. Шахнин

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины
просп. академика Палладина, 32/34, г. Киев, 03680, Украина.

В. В. Соловьев, Л. А. Черненко

Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка
просп. Первомайский, 24, г. Полтава, 36011, Украина. E-mail: Schernenko@mail.ru

М. Гон-Эскар

Институт промышленных термических систем университета Прованс, г. Марсель, Франция

Изучено коррозионно-электрохимическое поведение алюминия в расплавленной эвтектической смеси хлоридов цезия, калия и натрия, содержащей 0,1...1,0 % B_2O_3 , для температурного интервала 775...900 К в атмосфере аргона. Установлено, что при выдержке алюминия в расплаве $CsCl-KCl-NaCl$, содержащем от 0,1 до 1,0 % B_2O_3 , в интервале температур 800...880 К образуется покрытие, состоящее из кристаллов бронзового цвета, представляющих собой диборид алюминия AlB_2 . Показано, что скорости коррозии, рассчитанные по данным гравиметрического метода и из анодных поляризационных кривых, возрастают при повышении температуры и концентрации B_2O_3 в расплаве. Потенциал коррозии во времени сдвигается в отрицательную сторону, что также свидетельствует об образовании на алюминиевой поверхности покрытия диборида алюминия AlB_2 , имеющего высокую электрическую проводимость и не проявляющего защитных свойств по отношению к хлоридному расплаву.

Ключевые слова: коррозия, хлоридный расплав, покрытие диборида алюминия.

КОРОЗИЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА АЛЮМІНІЮ У ГАЛОГЕНІДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВАХ В ОСНОВІ СИНТЕЗУ ЙОГО ДИБОРИДУ

В. В. Малишев, Д. Б. Шахнін

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
пр. ім. академіка Палладіна, 32/34, м. Київ, 03680, Україна.

В. В. Соловійов, Л. А. Черненко

Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка
просп. Першотравневий, 24, м. Полтава, 36011, Україна. E-mail: Schernenko@mail.ru

М. Гон-Ескар

Інститут промислових термічних систем університету Прованс, м. Марсель, Франція

Вивчено корозійно-електрохімічну поведінку алюмінію в розплавленій евтектичній суміші хлоридів цезію, калію і натрію, що містить 0,1 ... 1,0 % B_2O_3 , для температурного інтервалу 775 ... 900 К в атмосфері аргону. Встановлено, що при витримці алюмінію в розплаві $CsCl-KCl-NaCl$, що містить від 0,1 до 1,0% B_2O_3 , в інтервалі температур 800 ... 880 К утворюється покриття, що складається з кристалів бронзового кольору, які є диборидом алюмінію AlB_2 . Відповідно, швидкість корозії, яка розрахована за даними гравіметричного методу та із анодних поляризаційних кривих, збільшується при підвищенні температури і концентрації B_2O_3 в розплаві. Потенціал корозії в часі має зсув у від'ємний бік, що також свідчить про утворення на алюмінієвій поверхні покриття диборида алюмінію AlB_2 , що має високу електричну провідність і не проявляє захисних властивостей відносно хлоридного розплаву.

Ключові слова: корозія, хлоридний розплав, покриття дибориду алюмінію.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Как конструкционный материал диборид алюминия обладает такими уникальными свойствами, как высокая твердость, удельная прочность, температура плавления, химическая стойкость, тепло- и электропроводность, а также низкий температурный коэффициент линейного расширения. В связи с этим закономерно повышенное внимание исследователей к изучению взаимодействия алюминия с бором и разработке новых методов получения диборида алюминия [1–6].

Бориды металлов в высших степенях окисления по значениям электрической проводимости, как правило, сопоставимы с таковыми для соответствующих металлов (38,46 $\text{мкОм}^{-1}\text{м}^{-1}$ для алюминия и 32,25 $\text{мкОм}^{-1}\text{м}^{-1}$ – для диборида алюминия при температуре 293 К [7, 8]). Наибольшей термической стабильностью, микротвердостью и величиной энергии Гиббса обладают бориды металлов III–IV групп [1, 9].

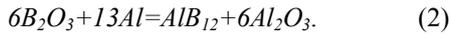
Промышленные сплавы $Al-B$ получают химическим взаимодействием расплава KBF_4 с расплавленным металлическим алюминием [4, 10]. Бор восстанавливается алюминием из фторидной соли и распределяется по объему расплавленного металла в виде боридов алюминия AlB_2 и AlB_{12} . Додекаборид алюминия AlB_{12} – высокотемпературная фаза, в то время как AlB_2 стабилен при комнатных температурах и содержании бора до ~ 44,5 % [10]. При температуре 1248 К имеет место перитектическая реакция:



Получение AlB_2 и $\alpha-AlB_{12}$ представляет довольно сложную технологическую задачу.

Наиболее изучены методы, основанные на алюмотермическом восстановлении борного ангидрида, обеспечивающем получение богатого бором соеди-

нення – додекаборида $\alpha\text{-AlB}_{12}$ по реакції:



При нагріві образуючої шихти до температури 1273...1773 К утворюється шлакоподібна маса, із виділення боридів з якої являється трудоміким процесом [1, 9].

В якості боруючого агента при синтезі диборида алюмінія можуть застосовуватися бор, оксид бора, карбід бора [11], нітрид бора [12], а також інші борсодержащі матеріали. Диборид алюмінія також може бути отриманий розігрівом за допомогою термоудара до 1373 К ретельно розмолотих сумішей алюмінію з оксидом бора або борної кислотою в неокислювальній атмосфері [13]. В літературі існують дані, що в цьому випадку можуть формуватися нанотрубки хімічного складу $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, наприклад, при взаємодії алюмінію з оксидом бора, взятих в співвідношенні 1 моль/1 моль, в тоці аргону при температурі 1123 К [14].

Іншим способом формування композитного матеріалу шляхом введення до ~ 5 % В в алюмінієву матрицю, що призводить до утворення і рівномірному розподілу ущільнюючих частин боридів алюмінію, являється високотемпературний нагрів системи [15] методом зварки [16] або виконання хімічної реакції рідкого алюмінію з сумішшю B_2O_3 з KBF_4 або K_2TiF_6 при температурі 1073...1272 К [17–19]. Показано можливість отримання AlB_{12} і нітриду алюмінію AlN при взаємодії кубічного нітриду бора BN з розплавленим алюмінієм в атмосфері аргону при температурах вище 1373 К [12]. Введення в криолітичноземний розплав невеликих кількостей оксиду бора B_2O_3 призводить до покращення смачуваності графітових електродів внаслідок утворення на них боридів алюмінію [20, 21].

Мета цієї роботи – вивчення корозійно-електрохімічного поведіння алюмінію в розплавленій евтектичній суміші CsCl-KCl-NaCl , що містить від 0,1 до 1,0 % B_2O_3 , при температурах нижче температури плавлення ($T_{пл}$) алюмінію, а також можливість формування на металічній алюмінієвій поверхності шарів диборида алюмінію з високою адгезією до основи.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Експериментальні вимірювання проводили в трьохелектродній високотемпературній герметичній кварцевій клітинці з хлорсрібним електродом порівняння і молибденовим допоміжним електродом в атмосфері аргону в інтервалі 775...900 К. Маса евтектичної суміші CsCl-KCl-NaCl (0,455–0,245–0,300), що має достатньо низьку температуру плавлення – 753 К (заметне випаровування цього розплаву починається при температурі вище 1100 К) [22] була в усіх спробах постійною і становила 75 г. Оксид бора представляв собою мелкодисперсний (розмір зерна 10...20 мкм) порошок білого кольору ($T_{пл} = 723$ К).

Поверхню зразків алюмінію після його взаємодії з хлоридним розплавом досліджували під мікроскопом МІМ-8 і на розтвірному мікроскопі JSM-U3 (DDS) . Кількість прокорродиро-

ваного алюмінію і бора, перешийдшого в ході утримання оксиду бора в холодній розплав, а також склад розчиненої поверхнної плівки визначали спектроскопічним аналізом на приладі «Optima 4300 DV» з індуктивно зв'язаною плазмою.

Швидкість корозії алюмінію визначали гравіметричним і хіміко-аналітичним методами, а також із електрохімічних вимірювань. Анодну поляризацію виконували в потенціостатичному режимі ступінчато, через 10 мВ, при допомозі потенціостата ПІ 50–1. Час утримання алюмінієвих електродів в розплаві становив 5 год. Всі отримані експериментальні дані оброблені статистично. В табл. 1 і 2 наведені середні значення визначуваних характеристик, їх похибка не перешийдала 15 %. Після утримання алюмінієвих зразків в борсодержаччій розплав на їх поверхні утворюється щільна тонка плівка бронзового кольору з шаровою структурою. Відомо, що AlB_{12} представляє собою тонкі пластинчасті кристали бронзового кольору [1, 9].

Таблиця 1 – Швидкість корозії алюмінію за гравіметричними даними і вихід іонів алюмінію в розплав $\text{CsCl-KCl-NaCl-B}_2\text{O}_3$ за 5 годин

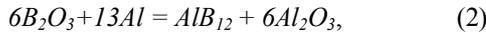
Вміст B_2O_3 , %	Температура, К	$V_{кор} \cdot 10^4$, г/(см ² ·год)	$C_{Al}^{3+} \cdot 10^3$, %
0,1	800	2,31	2,3
	850	3,52	5,7
	880	5,07	6,1
0,2	800	4,80	4,4
	850	4,84	5,2
	880	6,45	4,8
0,5	800	9,12	4,7
	850	8,91	6,2
	880	7,26	5,3
1,0	800	12,13	6,1
	850	10,67	7,3
	880	9,23	5,9

Таблиця 2 – Корозійно-електрохімічні характеристики алюмінію в розплаві $\text{CsCl-KCl-NaCl-B}_2\text{O}_3$

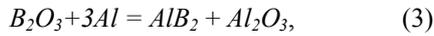
Вміст B_2O_3 , %	Температура, К	$E_{кор}$, В	$i_{кор} \cdot 10^4$, А/см ²
0,1	800	-1,411	2,51
	850	-1,418	2,40
	880	-1,440	2,46
0,2	800	-1,540	3,25
	850	-1,561	3,53
	880	-1,572	4,19
0,5	800	-1,555	4,21
	850	-1,549	4,71
	880	-1,543	6,99
1,0	800	-1,576	5,19
	850	-1,561	5,51
	880	-1,550	7,03

Можно предполагать, что в условиях бестоковой

выдержки алюминия в расплаве $CsCl-KCl-NaCl$ с добавлением от 0,1 до 1,0 % B_2O_3 в интервале температур 800...880 К на алюминиевой поверхности образуются слои AlB_2 или слои, состоящие из смеси боридов AlB_2 и AlB_{12} , по реакциям:



$$\Delta G_{773} = -2461.16 \text{ кДж / моль}, \Delta G_{873} = -2409.56 \text{ кДж / моль};$$



$$\Delta G_{773} = -509.67 \text{ кДж / моль}, \Delta G_{873} = -500.00 \text{ кДж / моль};$$

По значениям энергии Гиббса для реакций (2) и (3) можно судить о термодинамической возможности протекания этих реакций при заданных температурах, причем с ростом температуры эти величины для обеих реакций становятся более положительными. Таким образом, данные взаимодействия лучше осуществлять при более низких температурах, чем это обычно реализуется в промышленном синтезе боридов. Однако из фазовой диаграммы $Al-B$ (рис. 1) очевидно, что в выбранном нами температурном интервале возможно образование только одной фазы – диборида алюминия, причем наличие индивидуальной боридной фазы фиксируется уже при содержании 0,02 % B в алюминии [10]. Следовательно, наиболее вероятными продуктами взаимодействия алюминия с расплавом, содержащим оксид бора, являются диборид алюминия и оксид алюминия, то есть осуществляется взаимодействие по реакции (3).

По данным химического анализа, при температуре 800 К из 0,1 % B_2O_3 в расплав переходит $(0,9...1,0) \cdot 10^{-3}$ % B , а при 880 К – $(6,0...7,5) \cdot 10^{-3}$ % B . Следовательно, большая часть оксида бора будет находиться в расплаве в неионизированном состоянии. Скорость коррозии алюминия, вычисленная из гравиметрических данных, зависит от концентрации добавки и температуры взаимодействия. Как видно из табл. 1, скорости коррозии алюминия при изменении концентрации оксида бора с 0,1 до 1,0 % в солевой смеси увеличивается в шесть раз при температуре 800 К и в четыре раза при 880 К. Меньшее возрастание скорости при более высокой температуре, очевидно, связано с тем, что формирующиеся слои диборида оказываются более плотными и коррозионностойкими и значительно снижают скорости диффузионных процессов в твердой фазе продуктов коррозии. Однако абсолютное значение скорости коррозии при одинаковом содержании оксида бора существенно возрастает с повышением температуры.

Выход ионов алюминия в солевой плав при этом является величиной постоянной, которая практически не зависит от температуры взаимодействия и состава оксидно-солевой смеси (табл. 1).

Так как при выдержке алюминия в расплаве, содержащем B_2O_3 , на металлической поверхности образуются слои твердых продуктов коррозии, то, очевидно, что гравиметрический метод не может быть единственно достоверным способом определения скорости коррозии. Поэтому скорость коррозии

алюминия рассчитывали и из поляризационных кривых. Коррозионно-электрохимические характеристики алюминия в расплаве $CsCl-KCl-NaCl-B_2O_3$ сведены в табл. 2. Потенциал коррозии алюминиевого электрода в расплаве, содержащем от 0,1 до 1,0 % B_2O_3 , устанавливался в течении 2...5 ч, плавно сдвигаясь в отрицательную сторону от первоначального значения примерно на 120 и на 80 мВ при температуре 800 и 880 К соответственно (рис. 2). Причем значение потенциала коррозии алюминия для температуры 880 К на 200...220 мВ отрицательнее, чем для 800 К.

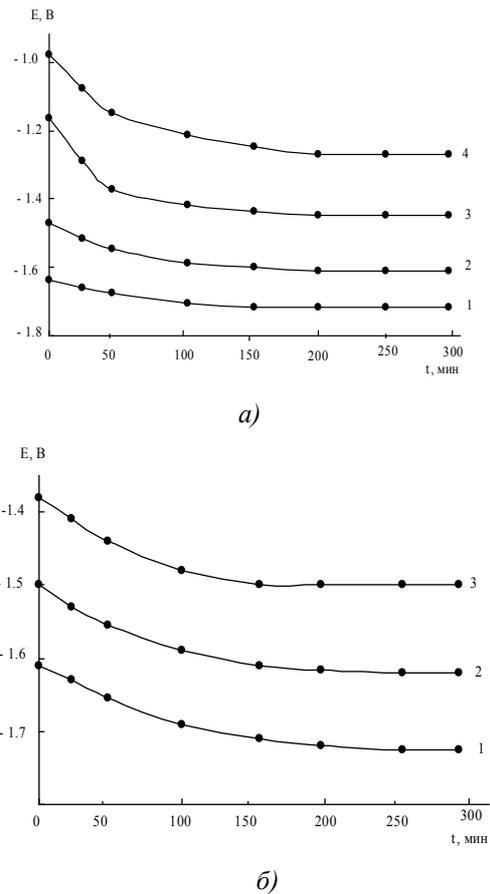


Рисунок 2 – Зависимость потенциалов коррозии от времени выдержки алюминиевых электродов в расплаве $CsCl-KCl-NaCl - 0,1\% B_2O_3$ при 800 (1), 850 (2) и 880 К (3) (а) и в расплаве $CsCl-KCl-NaCl$, содержащем 0,1 (1), 0,2 (2), 0,5 (3) и 1,0 % B_2O_3 (4) при 800 К (б)

Значения потенциалов коррозии алюминия в расплаве $CsCl-KCl-NaCl$ с добавками оксида бора на 250...350 мВ отрицательнее таковых для коррозии в расплаве $CsCl-KCl-NaCl$. Это характерно для образования на алюминиевой поверхности слоев борида алюминия, приводящих к установлению более отрицательных потенциалов коррозии, чем у чистого алюминия. Подобные зависимости были отмечены ранее и в случае образования боридных покрытий на алюминии из расплава $CsCl-NaCl-B_4C$ [23]. При бестоковой выдержке алюминия в хлоридном расплаве с содержанием до 1,0 % B_2O_3 на ме-

таллической поверхности образуется тонкий, не сцепленный с основной слой продуктов коррозии, который легко отделяется при отмывании образцов. Слой продуктов коррозии, очевидно, не является сплошным и не может препятствовать последующей анодной поляризации металла.

После установления потенциалов коррозии алюминиевый электрод поляризовали в потенциостатическом режиме. Анодные поляризационные кривые алюминия в расплаве $CsCl-KCl-NaCl-B_2O_3$, полученные в потенциостатическом режиме, приведены на рис. 3. Их вид существенно отличается от вида поляризационных кривых алюминия в хлоридном расплаве без добавок B_2O_3 – меняется наклон поляризационных кривых. Степень окисления алюминия, рассчитанная из значений коэффициента b в уравнении Тафеля, в хлоридном расплаве составляет 2,3...2,6, а в борсодержащем расплаве – близка к трем.

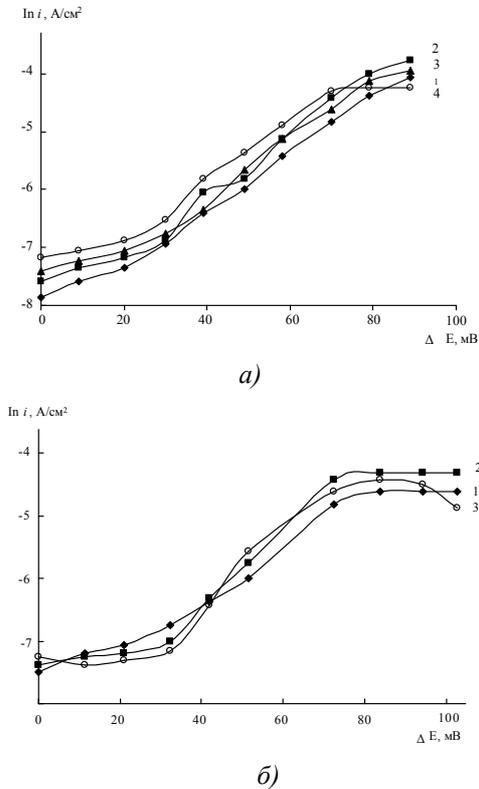


Рисунок 3 – Анодные поляризационные кривые на алюминии в расплаве $CsCl-KCl-NaCl - 0,1 \% B_2O_3$ при 800 (1), 850 (2) и 880 К (3) (а) и в расплаве $CsCl-KCl-NaCl$, содержащем 0,1 (1), 0,2 (2), 0,5 (3) и 1,0 мас. % B_2O_3 (4) при 810 К (б)

Несмотря на то, что поляризацию анодов проводили после установления потенциала коррозии и, как следствие, образования на металлической поверхности сплошной пленки продуктов коррозии, на поляризационных кривых отсутствуют участки пассивации. Это может быть связано с тем, что борид алюминия обладает электронной проводимостью [7] и, вследствие этого, не препятствует анодной реакции на покрытых участках.

Из поляризационных кривых видно (рис. 3), что

ход кривых практически аналогичен при всех температурах и всех концентрациях добавки. Наблюдается только сдвиг кривых друг относительно друга вследствие различия исходных значений потенциалов, равных потенциалам коррозии алюминия. Значения плотностей токов коррозии алюминия в хлоридном расплаве с добавками оксида бора на порядок выше значений плотностей коррозии алюминия в чисто хлоридном расплаве. Это, по-видимому, может быть связано только с образованием на металлической поверхности твердых слоев продуктов коррозии. Так как токи насыщения постоянны для всех температур и всех величин добавок и составляют $(2,0...2,5) \cdot 10^{-2} A/cm^2$, речь может идти об образовании на алюминиевой поверхности слоев продуктов коррозии, не обладающих электроизолирующими свойствами, и одинакового химического состава. После отключения анодной поляризации устанавливаются потенциалы, которые на 75...130 мВ отрицательнее потенциалов коррозии. Этот факт связан с изменениями в составе твердых слоев продуктов коррозии в ходе поляризации.

Получение сплошного боридного покрытия с хорошей адгезией к металлической основе на алюминии при взаимодействии его с соевым расплавом $CsCl-KCl-NaCl-B_2O_3$ возможно только при анодной поляризации алюминия в указанном расплаве, т.к. поверхность алюминиевого анода покрыта чрезвычайно плотной «естественной» защитной оксидной пленкой. Для протекания химической реакции взаимодействия алюминия с оксидом бора необходимо анодно активировать металлическую поверхность, освободив ее от плотной оксидной пленки. Анодное растворение алюминия заметно ускоряет протекание обменной реакции, что приводит к образованию коррозионных слоев толщиной 0,3...0,7 мкм.

При непосредственном взаимодействии трудно восстановимого оксида бора с алюминием этот процесс идет с низким выходом конечного продукта – борида алюминия. Наличие ионов B^{3+} в соевом расплаве значительно увеличивает скорость коррозии алюминия в хлоридном расплаве, что позволяет проводить борирование алюминия при температурах не выше 880 К без перевода алюминия в жидкое состояние. Таким образом, можно получить приемлемые для практического применения покрытия из AlB_2 на алюминии.

Рентгенофазовый анализ сформированного боридного покрытия не дал результатов вследствие малой толщины полученной пленки, а также малого атомного веса бора. Поэтому определение состава пленки проводили следующим образом: алюминиевый образец с нанесенным покрытием растворяли в разбавленной 25 %-ой серной кислоте. Алюминий основы при этом растворялся, и оставалась тонкая пленка, которую затем переводили в растворимое состояние и анализировали. По данным химического анализа в пленке, полученной при анодной поляризации алюминия в хлоридном расплаве, содержащем (0,2...0,5) % B_2O_3 , соотношение количества ионов алюминия и бора соответствовало соедине-

нию AlB_2 . Это подтверждается и температурной областью устойчивого существования диборида алюминия по диаграмме состояния системы $Al-B$, при которой были выполнены эксперименты. И при этих условиях вероятнее всего возможно образование единственного соединения – диборида алюминия. Покрытие очень тонкое, плотное, хорошо сцепленное с основой. Микрофотографии свидетельствуют, что полученное покрытие равномерно распространено по всей поверхности электродов, однородно по морфологии. Различие в структуре поверхностных слоев борида алюминия проявляется только при увеличениях в пять тысяч раз. Так, становится очевидным, что повышение температуры борирования до 880 К приводит к существенному измельчению размера зерна и формированию более рыхлого покрытия. Покрытие, полученное при анодной поляризации алюминия в $CsCl-KCl-NaCl - (0,2...0,5) \% B_2O_3$ при температуре 800 К, аналогично описанным в работе [24] кристаллам диборида алюминия.

ВЫВОДЫ.

1. Изучено коррозионно-электрохимическое поведение алюминия в расплавленной эвтектической смеси $CsCl-KCl-NaCl$, содержащей $(0,1...1,0) \% B_2O_3$, в диапазоне температур 775...900 К с использованием различных методов.

2. Установлено, что при выдержке алюминия в расплаве $CsCl-KCl-NaCl$, содержащем от 0,1 до 1,0 % B_2O_3 , в интервале температур 800...880 К образуется покрытие, состоящее из кристаллов бронзового цвета, представляющих собой диборид алюминия AlB_2 .

3. Показано, что скорости коррозии, рассчитанные по данным гравиметрического метода и из анодных поляризационных кривых, возрастают при повышении температуры и концентрации B_2O_3 в расплаве.

4. Потенциал коррозии во времени сдвигается в отрицательную сторону, что также свидетельствует об образовании на алюминиевой поверхности покрытия диборида алюминия AlB_2 , имеющего высокую электрическую проводимость и не проявляющего защитных свойств по отношению к хлоридному расплаву.

ЛИТЕРАТУРА

1. Высокотемпературные бориды / Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев. – М.: Металлургия, Челяб. отд.-е, 1991. – 367 с.
2. Взаимодействие металлов в ионных расплавах / Н.Г. Илющенко, А.И. Анфиногенов, Н.И. Шуров. – М.: Наука, 1991. – 176 с.
3. Гурин В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений переходных элементов и перспективы их развития // Успехи химии. – 1972. – № 4. – С. 616–647.
4. Lovering D. G. Molten Salt Technology. – New York: Plenum Press, 1982. – 530 p.
5. Борирование сталей в ионных расплавах / Я.Б. Чернов, А.И. Анфиногенов, Н.И. Шуров. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 223 с.
6. Малишев В.В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV–VIA груп і їх сполук в іонних розплавах: монографія. – Київ: Університет «Україна», 2004. – 326 с.

7. Preparation and properties of aluminum diboride single crystals / E. Sirtl, L.M. Woerner // J. Crystal Growth. – 1972. – 16, № 3. – PP. 215–218.

8. Двойные и тройные системы, содержащие бор / Ю.Б. Кузьма, Н.Ф. Чабан. – М.: Металлургия, 1990. – 318 с.

9. Бориды / Г.В. Самсонов, Т.Н. Серебрякова, В.А. Неронов. – М.: Атомиздат, 1975. – С. 331–374.

10. Wang X. The formation of AlB_2 in an $Al-B$ master alloy // J. Alloys and Compounds. – 2005. – 403. – PP. 283–287.

11. Aizenshtein M. Wetting and interface in the $B_4C/Al-Me$ ($Me = Cu, Sn$) systems // Materials Science and Engineering. – 2008. – 474, № 1–2. – PP. 214–217.

12. Sithebe H. S. L. Pressure infiltration of boron nitride performs with molten aluminium // Ceramics International. – 2008. – 34, № 6. – PP. 1367–1371.

13. Preparation of aluminium boride by powder technology / J.M. Mota, M.A. Martinez, F. Velasco, A.J. Criado // Ceramics International. – 2004. – 30, № 2. – PP. 301–306.

14. Self-catalytic growth of aluminium borate nanowires / Y. Lin, Q. Li, Sh. Fan // Chemical Physics Letters. – 2003. – 375, № 5–6. – PP. 632–635.

15. Inoculation of transition elements by addition of AlB_2 and AlB_{12} to decrease / S. Karabay, I. Uzman // J. Materials Processing Technology. – 2005. – 160, № 2. – PP. 174–182.

16. Formation of borides and other phases during welding of boron with aluminium / M.Kh. Shorshorov, B.A. Arefjev, A.V. Rebrov // J. Less Common Metals. – 1986. – 117, № 1–2. – PP. 45–49.

17. On the reaction between aluminium, K_2TiF_6 and KBF_4 . El-Mahallawy et al. / M.Kh. Shorshorov, B.A. Arefjev, A.V. Rebrov // J. Alloys and Compounds. – 1999. – 292, № 1–2. – PP. 221–229.

18. Birol Y. Production of $Al-Ti-B$ grain refining master alloys from B_2O_3 and K_2TiF_6 // J. Alloys and Compounds. – 2007. – 443. – PP. 94–98.

19. Birol Y. An improved practice to manufacture $Al-Ti-B$ master alloys by reacting halide salts with molten aluminium // J. Alloys and Compounds. – 2006. – 420. – PP. 71–76.

20. Electrochemical studies of the effect of TiO_2 and B_2O_3 additions on the aluminium deposition reaction in molten cryolite bath / S.C. Raj, M. Skyllas-Kazacos // Electrochimica Acta. – 1992. – 37, № 10. – PP. 1787–1796.

21. Чергинцев, В. Химия оксосоединений в ионных расплавах. – Харьков: Изд-во ин-та монокристаллов, 2004. – С. 252–276.

22. Thonstad J. Aluminium Electrolysis: Fundamentals of the Hall-Heroult Process. – Norway: Aluminium – Verlag, 2001. – С. 425–440.

23. Елшина, Л.А., Кудяков В.Я., Молчанова Н.Г. Високотемпературний синтез диборида алюминія из хлоридного расплава, содержащего B_4C // Расплавы. – 2007. – № 6. – С. 73–79.

24. Suarez O.M. Precipitation hardening of a novel aluminium matrix composite // Materials Characterization. – 2003. – 49. – PP. 187–191.

THE CORROSION-ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF ALUMINUM IN HALIDE-OXIDE MELTS AS A SYNTHESIS BASE ON ITS DIBORIDE

V. Malyshev, D. Shakhnin

Institute of General & Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Palladina, 32/34, 03680, Kyiv, Ukraine.

V. Soloviev, L. Chernenko

Poltava national technical university named after Yuriy Kondratyuk
Pershotravnevyyi prospekt, 24, Poltava, 36011, Ukraine. E-mail: schemenko@mail.ru

M. Hon Escar

Institute for Industrial Thermal Management University of Provence, Marseille, France

The authors have presented the results of the experimentally studied corrosion-electrochemical behaviour of aluminum in the molten eutectic mixture of chlorides of cesium, potassium, and sodium with 0.1 ... 1,0% concentration of B_2O_3 , and for the temperature range 775 ... 900 K in the argon atmosphere. It was found that for the case of exposition of aluminum in the CsCl–KCl–NaCl molten, that contains from 0.1 to 1,0% of B_2O_3 , in the temperature range 800 ... 880 K the coating formation takes place. The coating formed therefore consists of the bronze-colored crystals, which are the aluminum diboride AlB_2 . It is shown that the corrosion rate calculated by the gravimetric method and based on the anodic polarization curves increases when rise of temperature and B_2O_3 concentration in the melt. The corrosion potential in time shifts in the negative direction, which also indicates the formation of a surface coating on aluminum diboride AlB_2 , that has high electrical conductivity and does not exhibit barrier properties towards the chloride melt.

Key words: corrosion, chloride melt, aluminum diboride coating.

REFERENCES

- Serebryakova, T.I., Neronov, V.A. and Peshev, P.D. (1991), *Vysokotemperaturnye boridy* [High-temperature borides], Metallurgiya, Moscow, Russia.
- Iuschenko, N.G., Anfinogenes, A.I., and Shurov, N.I. (1991), *Vzaimodeistvie metallov v ionnykh rasplavakh* [Interaction of metals in ionic melts], Nauka, Moscow, Russia, ISBN 5-02-001470-2.
- Gurin, V.N. (1972), «Synthesis Methods of refractory compounds of transition elements and prospects», *Uspechi khimii*, no.4, pp. 616–647, Moscow, Russia.
- Lovering, D.G. (1982), *Molten Salt Technology*, Plenum Press, New York, USA.
- Chernov, Y B., Anfinogenov A.I., and Shurov, N.I. (2001), *Borirovanie staley v ionnykh rasplavakh* [Borating steels in ionic melts], Yekaterinburg, Russia.
- Malyshev, V.V. (2004), *Vysokotemperaturna elektrokhemiya ta elektroosadzheniya metaliv IV-VIA hrup i yikh spoluk v ionnykh rozplavakh* [High temperature electrochemistry and electrodeposition of metals IV-VIA groups and their compounds in ionic melts], Monograph, Universytet Ukraina, Kyiv, Ukraine.
- Sirtl, E. and Woerner L.M. (1972), «Preparation and properties of aluminum diboride single crystals», *J. Crystal Growth*, vol. 16, no 3, pp. 215–218
- Kuzma, J.B. and Chaban N.F. (1990), *Dvoynye i troynye sistemy, soderzhaschie bor* [Binary and ternary systems, with boron-containing], Metallurgiya, Moscow, Russia.
- Samsonov, G.V., Serebryakova T.N. and Neronov V.A. (1975), *Boridy* [Borides], Atomizdat, Moscow, Russia.
- Wang, X. (2005), «The formation of AlB_2 in an Al-B master alloy», *J. Alloys and Compounds*, vol. 403, pp. 283–287.
- Aizenshtein, M. (2008), «Wetting and interface in the $B_4C/Al-Me$ (Me = Cu, Sn) systems», *Materials Science and Engineering*, vol. 474, no 1–2, pp. 214–217.
- Sithebe, H. S. L. (2008), «Pressure infiltration of boron nitride performs with molten aluminium», *Ceramics International*, vol. 34, no 6, pp. 1367–1371.
- Mota, J. M. , Martinez M. A., Velasco F. and Criado A. J. (2004), «Preparation of aluminium boride by powder technology», *Ceramics International*, vol. 30, no 2, pp. 301–306.
- Lin, Y., Li Q. and Fan Sh. (2003), «Self-catalytic growth of aluminium borate nanowires», *Chemical Physics*, Vol. 375, no 5–6, pp. 632–635.
- Karabay, S. and Uzman I. (2005), «Inoculation of transition elements by addition of AlB_2 and AlB_{12} to decrease», *J. Materials Processing Technology*, vol. 160, no. 2, pp. 174–182.
- Shorshorov, M.Kh., Arefjev B.A. and Rebrov A.V. (1986), «Formation of borides and other phases during welding of boron with aluminium», *J. Less Common Metals*, Vol. 117, no. 1–2, pp. 45–49.
- Shorshorov, M. K., Arefjev B. A. and Rebrov A. V. (1999), «On the reaction between aluminium, K_2TiF_6 and KBF_4 . El-Mahallawy et al.», *J. Alloys and Compounds*, vol. 292, no. 1–2, pp. 221–229.
- Birol, Y. (2007), «Production of Al-Ti-B grain refining master alloys from B_2O_3 and K_2TiF_6 », *Alloys and Compounds*, vol. 443, pp. 94–98.
- Birol, Y. (2006), «An improved practice to manufacture Al-Ti-B master alloys by reacting halide salts with molten aluminium», *J. Alloys and Compounds*, no. 420, pp. 71–76.
- Raj, S. C. and Skyllas-Kazacos M. (1992) «Electrochemical studies of the effect of TiO_2 and B_2O_3 additions on the aluminium deposition reaction in molten cryolite bath», *Electrochimica Acta*, vol. 37, no. 10, pp. 1787–1796.
- Cherginets, V. (2004), *Chimiya oksosodineniy v ionnykh rasplavakh* [Chemistry oxo compounds in ionic melts], pp. 252–276., Publishing House of the Institute of the single crystals, Kharkov, Ukraine.
- Thonstad, J. (2001), *Aluminium Electrolysis: Fundamentals of the Hall-Heroult Process*, Aluminium, Norway, Verlag.
- Elshin, L.A., Kudryakov V.J. and Molchanov N.G. (2007), *Vysokotemperaturnyy sintez diborida alyuminiya iz khloridnogo rasplava, soderzhashego B_4C* [High-temperature synthesis of aluminum diboride of chloride melt containing B_4C], *Melt*, no. 6, pp. 73–79.
- Suarez, O. M. (2003), «Precipitation hardening of a novel aluminium matrix composite», *Materials Characterization*, vol. 49, pp. 187–191.

Стаття надійшла 28.03.2013.