

УДК 546.62'17 : 620.193.43 : 546.161'32'62

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СПЕЧЕННОГО НИТРИДА АЛЮМИНИЯ С РАСПЛАВОМ KF–AlF<sub>3</sub> ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 700–800 °С

© 2014 г. А.Ю. Чуйкин, Ю.П. Зайков, А.Р. Бекетов

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 25.12.12 г., доработана 25.04.13 г., подписана в печать 10.05.13 г.*

Методом непрерывного взвешивания исследована кинетика взаимодействия спеченного композиционного материала на основе нитрида алюминия с расплавом калиевого криолита с криолитовым отношением КО = 1,3 при температурах 700–800 °С. Установлено, что при  $t = 700$  °С композит практически не подвергается воздействию расплава. Скорость коррозии возрастает при увеличении температуры. Материал взаимодействует с расплавленной солью через стадию его окисления растворенным в расплаве кислородом. При этом также происходит растворение изначально присутствующих в материале кислородсодержащих примесей. В отсутствие окислителя и при концентрации растворенного в криолите глинозема, близкой к насыщению, взаимодействия спеченного нитрида алюминия с исследуемым расплавом не наблюдалось.

**Ключевые слова:** нитрид алюминия, калиевый криолит, низкотемпературный электролиз алюминия, метод непрерывного взвешивания.

By means of continuous weighing method was investigated the kinetics of the interaction of sintered composite on the base of aluminium nitride with the molten potassium cryolite with cryolite ration (CR) 1,3 at temperatures of 700–800 °С. There was specified that at temperature 700 °С composite practically did not exposed to melt impact. Materials interact with molten salt through the stage of its oxidation in the melt of oxygen. At this, takes place besides merging of originally presented in material of oxygen-containing impurities. In the absence of an oxidizer and at concentration of dissolved in cryolite alumina, close to saturation, interaction of sintered aluminium nitride with examined melt did not observed.

**Keywords:** aluminium nitride, potassium cryolite, low temperature electrolysis of aluminium, continuous weighing method.

### ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних лет прослеживается тенденция к разработке конструкционных материалов для алюминиевых электролизеров из тугоплавких огнеупорных соединений. В основном это бориды, карбиды и нитриды переходных металлов IV–VI групп Периодической системы элементов и композиции на их основе. Они обладают химической инертностью, характерной для керамических материалов [1–5]. Также им присущи высокие температуры плавления, твердость и теплопроводность. Объективными предпосылками выбранного направления работ является расширение области использования тугоплавких соединений.

При рассмотрении вопросов поиска конструкционных материалов для алюминиевых электролизеров особое внимание следует уделить нитриду алюминия. Он отличается высоким электросопротивлением ( $10^{13}$ – $10^{14}$  Ом·см), коррозионной стойкостью к воздействию воздуха, а также расплавов металлов при повышенных температурах. Прочность на изгиб керамики на основе AlN находится на уровне 300 МПа, что в сочетании с высокой теплопроводностью обеспечивает высокую стойкость к термоудару. Такой комплекс свойств позволяет использовать нитрид алюминия в энергетике и металлургии, в частности для изготовления тиглей для

**Чуйкин А.Ю.** – канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории твердооксидных топливных элементов ИВТЭ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20). Тел.: (343) 362-35-73. E-mail: chuykin@ihfe.uran.ru.

**Зайков Ю.П.** – докт. хим. наук, проф., директор ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 374-50-89. E-mail: zaikov@ihfe.uran.ru.

**Бекетов А.Р.** – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой редких металлов и наноматериалов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 374-54-91. E-mail: beketovar@dpt.ustu.ru.

разливки металлов, и т.д. Альтернативных материалов с таким сочетанием характеристик практически нет [1, 2].

В настоящее время публикуется достаточно много работ по вопросу совершенствования электролиза первичного алюминия [6—15], самым перспективным направлением которого считается снижение температуры процесса до 700—800 °С с сохранением важных технологических параметров. Это достигается путем модифицирования электролита (натриевого криолита) добавками фторидов щелочных металлов, в частности фторида калия, или его полной замены на калиевый криолит.

В данной работе была поставлена цель — исследовать коррозионные свойства спеченного композиционного материала на основе нитрида алюминия в расплаве калиевого криолита с мольным отношением фторида калия к фториду алюминия, равным 1,3.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый композит готовили из порошка нитрида алюминия (технической чистоты), полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на опытно-промышленном производстве ИСМАН (г. Черноголовка, Московская обл.), и промышленного порошка оксида иттрия путем мокрого помола (ацетон) в шаровой мельнице с керамическими шарами из оксида циркония в течение 5—6 ч. Полученную смесь порошков  $\text{AlN}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (0,2 мас.%) спекали в инертной атмосфере по специальному режиму методом высокотемпературного жидкофазного спекания на автоматизированном универсальном высокотемпературном комплексе УПП-1 с компьютерным управлением. После этого полученные изделия имели пористость не более 15 %. Образцы для исследования вырезали из прессовки алмазным кругом. Они имели форму диска с видимой поверхностью 3 см<sup>2</sup>.

Для исследования процесса коррозии материала в расплаве использовали метод непрерывного взвешивания. Эксперименты проводили на термогравиметрической установке. Она представляет собой систему из жестко закрепленных аналитических весов (Mettler-AT20) и вертикально перемещающейся относительно них печью сопротивления с карбидокремневыми нагревателями.

Предварительно взвешенный и измеренный образец материала закрепляли на специальной подвеске (Pt—Rh-проволока с алундовой трубочкой),

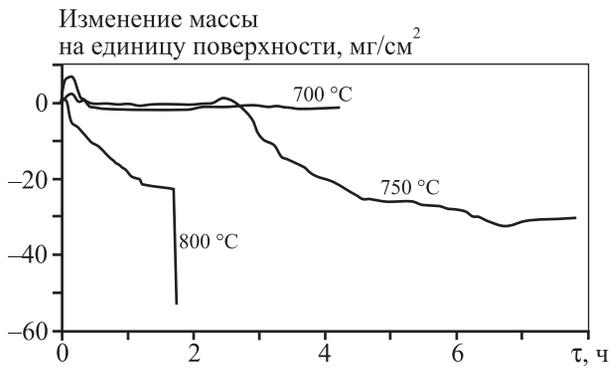
в печи располагали контейнер (графитовый стакан, защищенный снаружи от окисления) с предварительно приготовленной (наплавленной) солью и нагревали до нужной температуры. После того как соль расплавилась, печь и весы соединяли шлюзом для исключения влияния на показания весов внешних потоков воздуха. Для погружения материала в расплав перемещали печь относительно весов таким образом, чтобы уровень расплава над образцом был  $7,5 \pm 2,5$  мм.

После погружения образца в расплав начинали регистрировать показания весов на ЭВМ с помощью специально разработанного программного обеспечения. Эксперимент проводили 5—8 ч, затем образец извлекали. Полученные данные (масса образца — время) обрабатывали и получали зависимость изменения массы образца от времени. На следующем этапе рассчитывали скорость взаимодействия (коррозии) материала с расплавом как среднearифметическое значение скоростей изменения массы в каждой точке кривой. Влияние на показания весов возгонов соли на холодной части подвески учитывали с помощью специальных экспериментов, в которых подвеску для крепления образца выдерживали над расплавом без подвешивания образца и фиксировали изменение массы в реальном времени.

Образцы спеченного  $\text{AlN}$  исследовали в расплаве калиевого криолита при  $t = 700, 750$  и  $800$  °С. Калиевый криолит с мольным соотношением  $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$  готовили из кислого фторида калия и фторида алюминия марок Ч, которые смешивали в пропорции 63,7 г  $\text{KF} \cdot \text{HF} + 52,65$  г  $\text{AlF}_3$  в расчете на 100 г калиевого криолита: 47,35 мас.%  $\text{KF}$  — 52,65 мас.%  $\text{AlF}_3$ .

Затем полученную смесь помещали в стакан из стеклоуглерода, медленно (2—3 °С/мин) нагревали до 400 °С и выдерживали при этой температуре 4 ч. Далее  $t$  поднимали до 800 °С и выдерживали стакан со смесью при этой температуре до тех пор, пока не прореагируют и не расплавятся фториды калия и алюминия. После того как исчезал осадок и расплав становился прозрачным, содержимое стакана сливали в графитовую изложницу. Полученный калиевый криолит анализировали на содержание оксида алюминия и общий алюминий. Затем соль измельчали до крупности  $\approx 3-5$  мм и отбирали навеску 200 г для гравиметрических исследований, результаты которых представлены на рис. 1.

Из кривых взаимодействия образцов нитрида алюминия с расплавом видно, что на начальном



**Рис. 1.** Гравиметрические кривые взаимодействия спеченного образца  $\text{AlN} + 0,2\text{мас.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  с расплавом  $\text{KF}-\text{AlF}_3$   
Мольное соотношение  $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$

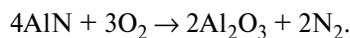
этапе ( $\approx 10 \div 15$  мин) происходит увеличение их массы, что связано с пропиткой пористых материалов расплавом. В дальнейшем наблюдается некоторое ее уменьшение, обусловленное растворением в расплаве оксида алюминия, который присутствует на поверхности композита, так как компактный материал изготовлен из порошка технической чистоты.

Химический состав (мас.%) исследуемого порошка  $\text{AlN}$  крупностью частиц  $\sim 17$  мкм приведен ниже:

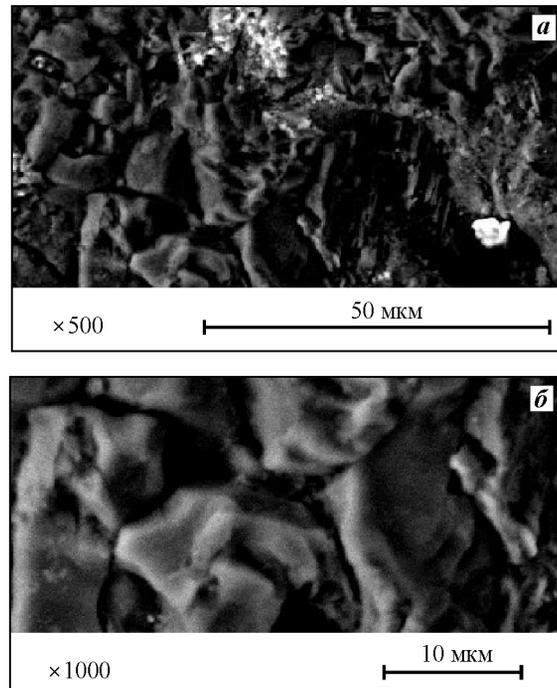
$\text{Al}_{\text{общ}}$ .....	65,4	$\text{Fe}$ .....	0,1
$\text{Al}_{\text{своб}}$ .....	0,1	$\text{C}$ .....	0,53
$\text{N}$ .....	32,3	$\text{Mg}$ .....	0,035
$\text{O}$ .....	1,3	$\text{Si}$ .....	0,019

На рис. 2 показаны фотографии микроструктуры исходного образца спеченного нитрида алюминия. На поверхности материала видны зерна  $\text{AlN}$  (серые участки), поры (темные) и фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (светлые). Наличие оксида алюминия (корунда) на поверхности образцов также было подтверждено рентгенофазовым анализом (рис. 3).

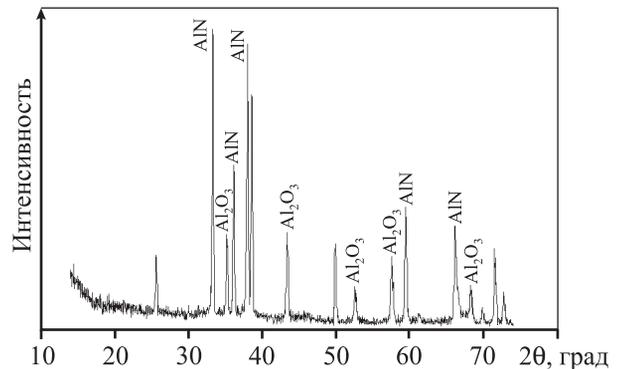
Из результатов ранее проведенных работ по изучению окисления на воздухе спеченного нитрида алюминия из этого же порошка [16] известно, что данный материал окисляется при температуре  $\geq 800$  °C по реакции



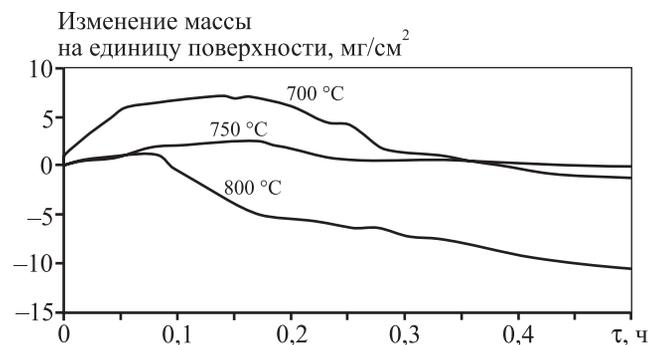
Из анализа температурной зависимости начальных участков гравиметрических кривых следует, что процессы пропитки спеченного  $\text{AlN}$  расплавом и растворения оксида алюминия происходят одновременно. Известный факт [8, 15], что при увели-



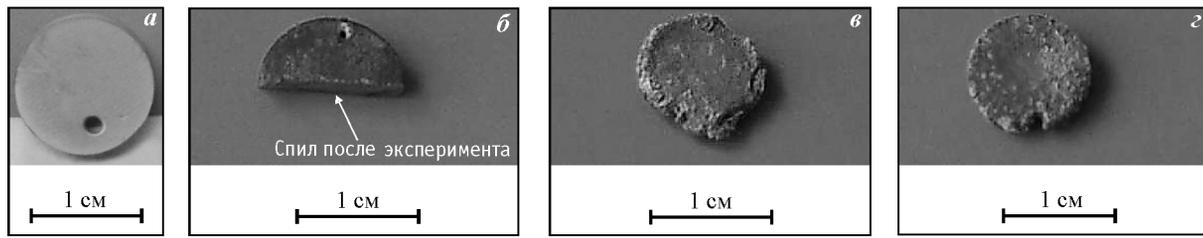
**Рис. 2.** Микроструктура исходного образца спеченного нитрида алюминия  $\text{AlN} + 0,2\text{мас.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$



**Рис. 3.** Рентгенограмма исходного образца спеченного нитрида алюминия  $\text{AlN} + 0,2\text{мас.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$



**Рис. 4.** Гравиметрические кривые взаимодействия спеченного образца  $\text{AlN} + 0,2\text{мас.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  с расплавом  $\text{KF}-\text{AlF}_3$   
Мольное соотношение  $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$



**Рис. 5.** Образцы спеченного материала  $\text{AlN} + 0,2\text{мас.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  после выдержки в расплаве  $\text{KF}-\text{AlF}_3$  ( $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$ )  
*a* – исходный образец; *б* –  $t = 700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 5\text{ ч}$ ; *в* –  $750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $8\text{ ч}$ ; *з* –  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2\text{ ч}$

чении температуры растворение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит интенсивнее. На рис. 4 видно, что интенсивность наложения процессов пропитки и растворения коррелирует с температурой расплава.

При  $t = 700\text{ }^\circ\text{C}$  образец нитрида алюминия практически не подвергся коррозии. Незначительное уменьшение массы, как уже отмечалось выше, связано с растворением изначально присутствующих в компактном материале кислородсодержащих примесей.

Выдержка образца в расплаве при  $t = 750\text{ }^\circ\text{C}$ , по результатам непрерывного взвешивания, имеет несколько иную картину взаимодействия. Первые 2 ч опыта изменение его массы во времени было схожим с предыдущим случаем при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . А затем после небольшого ( $+2\text{ мг/см}^2$ ) увеличения массы следуют плавное ее уменьшение с замедлением скорости этого процесса во времени и стабилизация к окончанию эксперимента.

Объяснить такой ход кривой можно следующим образом. При растворении оксида алюминия по границам зерен  $\text{AlN}$  происходит проникновение расплава в участки материала, которые до растворения пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладали закрытой пористостью. Расплав пропитывает эту часть образца (небольшое увеличение массы на кривой, соответствующей  $t = 750\text{ }^\circ\text{C}$ ). Затем начинается растворение присутствующей в этой области материала оксидсодержащей фазы и происходит эрозия спеченного нитрида алюминия, что приводит к уменьшению массы. Когда исходный компонент реакции растворения ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) израсходован или же происходит насыщение расплава продуктами этого процесса (оксидно-фторидные комплексы калия и алюминия), масса образца остается постоянной.

По внешнему виду композитов заметно, что при температуре расплава  $700\text{ }^\circ\text{C}$  материал практически не подвергся коррозии, и на его спиле после эксперимента следов взаимодействия не обнаружено. А при

$t \geq 750\text{ }^\circ\text{C}$  выявлена коррозия компактных композитов в калиевом криолите, обусловленная растворением присутствующих в материале кислородсодержащих примесей с последующей его эрозией. Внешний вид образцов после экспериментов показан на рис. 5.

Основные показатели исследуемых образцов и рассчитанные скорости их взаимодействия с расплавом приведены в таблице.

Скорости коррозии материала в расплаве рассчитаны по результатам 8-часовых экспериментов. К тому же нужно отметить, что для образцов 1 и 2 эти величины не в полной мере отражают картину коррозии, так как характер их взаимодействия с расплавом при  $t = 700$  и  $750\text{ }^\circ\text{C}$  сложный. Изменение массы этих композитов происходило неравномерно во время эксперимента. Поэтому приведенные в таблице значения скорости коррозии являются приблизительными и очевидно, что необходимы длительные ресурсные испытания этих материалов для окончательной оценки пригодности их применения в конструкции новых алюминиевых электролизеров с использованием электролитов на основе калиевого криолита.

По окончании опытов образцы спеченного нитрида алюминия после выдержки в расплаве подвергали рентгенофазовому анализу, по результатам которого на их поверхности обнаружены фазы  $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и следы криолита —  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{KAlF}_4$ .

**Скорость коррозии спеченного образца состава  $99,8\text{мас.}\% \text{AlN}-0,2\text{мас.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  в расплаве  $47,35\text{мас.}\% \text{KF}-52,65\text{мас.}\% \text{AlF}_3$**

№ образца	$m_{\text{нач}}$ , мг	$S$ , $\text{см}^2$	$\rho$ , $\text{г/см}^3$	$t$ , $^\circ\text{C}$	Скорость коррозии	
					$\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$	$\text{см}/\text{год}$
1	585,1	3,34		700	$-0,03 \pm 0,25$	$-0,1 \pm 1,0$
2	775,5	3,06	2,5	750	$-3,75 \pm 0,25$	$-13,1 \pm 1,0$
3	855,7	3,21		800	$-13,00 \pm 0,25$	$-45,6 \pm 1,0$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована кинетика коррозии спеченного композиционного материала на основе нитрида алюминия в расплаве калиевого криолита с криолитовым отношением 1,3 при температурах 700, 750 и 800 °С. Установлено, что при  $t = 700$  °С композит практически не подвергается воздействию расплава. При увеличении температуры скорость коррозии возрастает. При  $t = 800$  °С образец нитрида алюминия растворяется со скоростью 13 см/год. Материал взаимодействует с расплавленной солью через стадию его окисления растворенным в расплаве кислородом. При этом также происходит растворение изначально присутствующих в материале кислородсодержащих примесей — корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Косолапова Т.Я. Тугоплавкие нитриды. Киев: Наук. думка, 1983.
2. Самсонов Г.В. Неметаллические нитриды. М.: Металлургия, 1969.
3. Горланов Е.С., Борисоглебский Ю.В., Ветюков М.М., Ахмедов С.Н. // Цв. металлы. 1992. № 1. С. 24–25.
4. Schwarzkopf P., Kieffer R. // Refractory Hard Metals. N.Y.: Macmillan Company, 1953. P. 21.
5. Todd J.B. // J. Metals. 1981. Vol. 33, № 9. P. 42–45.
6. Thonstad J., Fellner P., Haarberg G.M. et al. Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Heroult Process. 3-rd ed. Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 2001.
7. Yang J., Hryn J.N., Davis B.R., Roy A. // Light Metals. 2004. P. 321–326.
8. Аписаров А.П., Ткачёва О.Ю., Зайков Ю.П. Растворимость глинозема в низкотемпературных электролитах на основе калиевого криолита: Тез. докл. Ч. II. Новомосковск: РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский ин-т, 2006. С. 3–4.
9. Kryukovsky V.A., Frolov A.V., Tkatcheva O.Yu. et al. // Light Metals. 2006. P. 409–413.
10. Yang J., Hryn J.N., Krumdick G.K. // Light Metals. 2006. P. 421–424.
11. Redkin A., Tkatcheva O., Zaikov Y., Apisarov A. // Light Metals. 2007. P. 513–518.
12. Chartrand P., Heyrman M. // Light Metals. 2007. P. 519–524.
13. Jiawei Wang, Yanqing Lai, Zhongliang Tian et al. // Light Metals. 2007. P. 525–530.
14. Hongmin Kan, Zhaowen Wang, Zhongning Shi et al. // Light Metals. 2007. P. 531–536.
15. Yang J.-H., Graczyk D.G., Wunsch C., Hryn J. // Light Metals. 2007. P. 537–544.
16. Чуйкин А.Ю., Бекетов Д.А., Малков В.Б. и др. // Вестн. УГТУ—УПИ. Сер. химическая. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2005. С. 82–86.