

УДК 620.193.43

КОРОЗИЙНА І ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА АЛЮМІНІЮ ТА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ СИНТЕЗ ДИБОРИДУ АЛЮМІНІЮ В ГАЛОГЕНІДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВАХ

В. В. МАЛИШЕВ^{1,3}, А. І. ГАБ², І. М. АСТРЕЛІН²

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ;

² Національний технічний університет України "КПІ", Київ;

³ Відкритий міжнародний університет розвитку людини "Україна", Київ

Досліджено корозійно-електрохімічну поведінку алюмінію в розплавленій евтектичній суміші хлоридів цезію, калію і натрію, яка містить 0,1...1,0 wt.% V_2O_5 , за температур 775...900 К в атмосфері аргону.

Ключові слова: алюміній, корозія, диборид алюмінію, галогенідно-оксидні розплави.

Як конструкційний матеріал диборид алюмінію має такі унікальні властивості: високі твердість, питома міцність, температура плавлення, хімічна тривкість, тепло- і електропровідність, а також низький температурний коефіцієнт лінійного розширення. У зв'язку з цим є закономірною підвищена увага дослідників до вивчення взаємодії алюмінію з бором і розробки нових методів отримання дибориду алюмінію [1, 2].

Основні способи одержання порошків боридів металів такі: 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) – утворені бориди мають вигляд спеків і потребують розмелювання; відновлення оксиду металу сумішшю бору і вуглецю, карбідом бору або бором за температур 1773...2273 К у вакуумі (утворюються бориди з розмірами частинок 1...40 μm); електроліз розплавів боратів і оксидів металів (утворюються монокристали з лінійними розмірами до 1 mm); взаємодія металів і боровмісних сполук в умовах низькотемпературної плазми, що призводить до утворення нанорозмірних порошків бориду, гранулометричний склад яких знаходиться в діапазоні від 50 до 100 nm; дифузійне борування металів у розплавлених хлоридних і фторидних ваннах [3–6].

Вироби з порошків боридів одержують спіканням заздалегідь спресованих заготовок або гарячим пресуванням. Боридні покриття на різних основах отримують методами осадження з газової фази за взаємодії галогенідів металів і бору, плазмового напылення порошків тощо.

У кристалічній ґратці боридів ковалентні зв'язки борних угруповань В–В є електронodefіцитними, і для їх стабілізації необхідне залучення електронів від атомів металів. У результаті між металом і бором утворюються зв'язки проміжного типу: в боридях елементів III–VI груп, що віддають більше двох електронів, вони частково металічні. Зі зростанням вмісту бору від M_3B до MB_2 в межах бінарної системи збільшується частка ковалентних зв'язків В–В і зменшується взаємодія метал–бор. Внаслідок цього електропровідність боридів металів у вищих ступенях окиснення, як правило, співмірна з такою для відповідних металів

Контактна особа: В. В. МАЛИШЕВ, e-mail: victor_malyshev@mail.ru

($38,46 \mu\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ для алюмінію і $32,25 \mu\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ для дибориду алюмінію при 293 К [7, 8]). Найбільшу термічну стабільність, мікротвердість та енергію Гіббса мають бориди металів III–IV груп [1, 9].

Промислові сплави Al–B отримують хімічною взаємодією розплаву KBF_4 з розплавленим металевим алюмінієм [4, 10]. Бор відновлюється алюмінієм з фторидної солі і розподіляється в об'ємі розплавленого металу у вигляді боридів алюмінію AlB_2 і AlB_{12} . Додекаборид алюмінію AlB_{12} – високотемпературна фаза, тоді як AlB_2 стабільний за кімнатних температур і вмісту бору до ~44,5 wt.% відповідно до діаграми стану системи Al–B (рис. 1) [10]. При 1248 К має місце перитектична реакція



Отримання як AlB_2 , так і $\alpha-AlB_{12}$ є досить складним технологічним завданням. Найбільш вивчені методи засновані на алюмотермічному відновленні борного ангідриду. Цей процес забезпечує в основному отримання збагаченої бором сполуки додекабориду $\alpha-AlB_{12}$. Тривалість процесу ~1,5 days. Оскільки оксид бору належить до важковідновлюваних, а оксид алюмінію, що утворюється, має високу температуру плавлення, тривалий час досягти задовільних технологічних показників не вдавалося. Навіть за нагрівання шихти до 1273...1773 К утворюється шлакоподібна маса, вилучення бориду з якої є дуже трудомістким процесом [1, 9].

Як борувальний агент під час синтезу дибориду алюмінію можна застосовувати бор, оксид бору, карбід бору [11], нітрид бору [12], а також інші боровмісні матеріали. Диборид алюмінію також можна отримати розігріванням за допомогою термоудару до 1373 К ретельно розмелених сумішей алюмінію з оксидом бору або борною кислотою в неокисній атмосфері [13]. В літературі є відомості, що тоді можуть формуватися нанотрубки хімічного складу $Al_4B_2O_9$, наприклад, під час взаємодії алюмінію і оксиду бору за співвідношення 1 mol/1 mol у струмені аргону при 1123 К [14].

Іншим способом формування композитного матеріалу за введення до ~5 wt.% бору в алюмінієву матрицю, що призводить до утворення і рівномірного розподілу зміцнювальних частинок бориду алюмінію, є високотемпературне нагрівання системи [15] методом зварювання [16] або за хімічною реакцією рідкого алюмінію з сумішшю B_2O_3 з KBF_4 або K_2TiF_6 при 1073...1272 К [17–19]. Показана можливість отримання AlB_{12} і нітриду алюмінію AlN за взаємодії кубічного нітриду бору BN з розплавленим алюмінієм в атмосфері аргону за температур вище 1373 К [12]. Введення в криоліт-глиноземний розплав невеликих кількостей оксиду бору B_2O_3 призводить до поліпшення змочуваності графітових електродів унаслідок утворення на них бориду алюмінію [20, 21].

Мета роботи – вивчити корозійну і електрохімічну поведінку алюмінію в розплавленій евтектичній суміші $CsCl-KCl-NaCl$, що містить 0,1...1,0 wt.% B_2O_3 , за температур нижче температури плавлення T_m алюмінію, а також можливості формування на металевій алюмінієвій поверхні шарів дибориду алюмінію з високою адгезією до основи.

Методика досліджень. Експериментальні вимірювання здійснювали в триелектродній високотемпературній герметичній кварцовій комірці з хлорсрібним

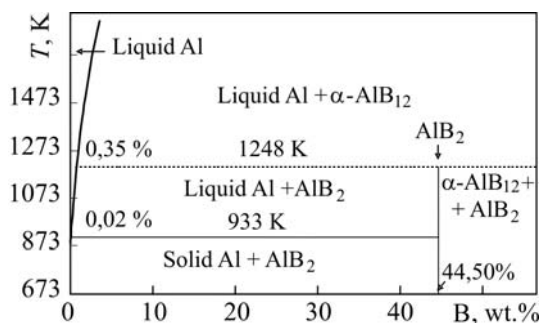


Рис. 1. Діаграма стану бінарної системи Al–B [9].

Fig. 1. Diagram of the binary system Al–B state [9].

електродом порівняння і молібденовим допоміжним електродом в атмосфері аргону за температур 775...900 К. Алюмінієві електроди вирізали з фольги чистотою 99,99% у вигляді пластинок з площею до 2,5 см². Їх заздалегідь знежирювали, сушили і вміщували в реакційне середовище тільки за заданої температури. Маса евтектичної суміші CsCl–KCl–NaCl (0,455–0,245–0,300) з низькою температурою плавлення 753 К (помітне випаровування цього розплаву починається за температури вище 1100 К) [22] у всіх дослідах стала (75 g). Оксид бору являє собою дрібнодисперсний (розмір зерна 10...20 μm) порошок білого кольору ($T_m = 723$ К).

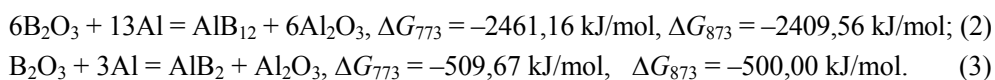
Поверхня відмитих у дистильованій воді від солі зразків алюмінію після його взаємодії з хлоридним розплавом, що містить до 1,0 wt.% B₂O₃, досліджували під мікроскопом ММ-8 і на растровому мікроскопі JSM-U3 (DDS). Кількість прокородованого алюмінію і бору, що перейшов під час витримки оксиду бору в холодний розплав, а також склад розчиненої поверхневої плівки визначали спектроскопічним аналізом на приладі “Optima 4300 DV” з індуктивно зв’язаною плазмою.

Швидкість корозії алюмінію $V_{\text{кор}}$ в розплаві CsCl–KCl–NaCl–B₂O₃ (зменшення маси алюмінієвих електродів на одиниці площі поверхні за одиницю часу), вихід іонів алюмінію в розплав за 5 h, потенціал $E_{\text{кор}}$ і густину струму $i_{\text{кор}}$ корозії визначали методами гравіметричного і хімічного аналізу, а також з електрохімічних вимірювань потенціалів корозії та отриманих поляризаційних кривих. Анодну поляризацію здійснювали після встановлення стаціонарного потенціалу в потенціостатичному режимі ступінчасто, через 10 mV за допомогою потенціостата ПІ 50-1. Час витримки алюмінієвих електродів у розплаві 5 h. Усі експериментальні результати статистично обробили. Наведено (див. таблицю) середні значення вищезазначених характеристик, похибка їх визначення не перевищувала 15%.

Швидкість корозії алюмінію за гравіметричними даними, вихід іонів алюмінію в розплав CsCl–KCl–NaCl–B₂O₃ за 5 h та корозійні і електрохімічні характеристики алюмінію в цьому розплаві

Вміст B ₂ O ₃ , %	T, K	$V_{\text{кор}} \cdot 10^4$, g/(cm ² ·h)	$C_{\text{Al}}^{3+} \cdot 10^3$, %	$E_{\text{кор}}$, V	$i_{\text{кор}} \cdot 10^4$, A/cm ²
0,1	800	2,31	2,3	-1,411	2,51
	850	3,52	5,7	-1,418	2,40
	880	5,07	6,1	-1,440	2,46
0,2	800	4,80	4,4	-1,540	3,25
	850	4,84	5,2	-1,561	3,53
	880	6,45	4,8	-1,572	4,19
0,5	800	9,12	4,7	-1,555	4,21
	850	8,91	6,2	-1,549	4,71
	880	7,26	5,3	-1,543	6,99
1,0	800	12,13	6,1	-1,576	5,19
	850	10,67	7,3	-1,561	5,51
	880	9,23	5,9	-1,550	7,03

Результати досліджень. Витримавши алюмінієві зразки у боровмісному розплаві, спостерігають утворення на їх поверхні щільної тонкої плівки бронзового кольору з шаруватою структурою. Відомо, що AlB₂ являє собою тонкі пластинчасті кристали бронзового кольору [1, 9]. Можна припустити, що в умовах безструмової витримки алюмінію в розплаві CsCl–KCl–NaCl з додаванням 0,1...1,0 wt.% B₂O₃ за температур 800...880 К на алюмінієвій поверхні утворюються шари AlB₂ або шари, що складаються з суміші боридів AlB₂ і AlB₁₂, за реакціями:



За енергіями Гіббса для реакцій (2) і (3) можна судити про термодинамічну можливість перебігу цих реакцій за заданих температур, причому зі зростанням температури ці величини для обох реакцій стають позитивнішими. Таким чином, ці взаємодії краще реалізовувати за нижчих температур порівняно з промисловим синтезом бориду. Проте з фазової діаграми Al–B (див. рис. 1) очевидно, що у вибраному температурному інтервалі можливе утворення тільки однієї фази – дибориду алюмінію, причому індивідуальну боридну фазу фіксують вже за вмісту 0,02 wt.% бору в алюмінії [10]. Отже, найімовірнішим продуктом взаємодії алюмінію з розплавом, що містить оксид бору, є тільки диборид алюмінію і оксид алюмінію, тобто взаємодія здійснюється за реакцією (3).

За результатами хімічного аналізу при 800 К в розплав з 0,1 wt.% B_2O_3 переходить $(0,9 \dots 1,0) \cdot 10^{-3}$ wt.% B, а при 880 К – $(6,0 \dots 7,5) \cdot 10^{-3}$ wt.% B. Отже, велика частина оксиду бору знаходиться у розплаві в неіонізованому стані.

Швидкість корозії алюмінію, обчислена за гравіметричними даними, залежить від концентрації додатку і температури взаємодії. Як видно з таблиці, швидкість корозії алюмінію за зміни концентрації оксиду бору з 0,1 до 1,0 wt.% у сольовій суміші збільшується в 6 разів при 800 К і в 4 рази при 880 К. Повільніше зростання швидкості за вищої температури пов'язане з тим, що шари дибориду, які формуються, є щільніші і корозійнотривкіші та краще знижують швидкість дифузійних процесів у твердій фазі продуктів корозії. Проте абсолютне значення швидкості корозії за однакового вмісту оксиду бору істотно зростає з підвищенням температури. Вихід іонів алюмінію в сольовий розплав є величиною сталою, що не залежить практично від температури взаємодії і складу оксидно-сольової суміші (див. таблицю).

Оскільки за витримки алюмінію в розплаві, що містить B_2O_3 , на металевій поверхні утворюються шари твердих продуктів корозії, то гравіметричний метод не може бути цілком достовірним способом визначення швидкості корозії. Тому її розраховували також з поляризаційних кривих. Алюмінієвий анод поляризували в потенціостатичному режимі, потім поляризацію припиняли і вимірювали потенціал корозії. Корозійні і електрохімічні характеристики алюмінію в розплаві CsCl–KCl–NaCl– B_2O_3 наведені в таблиці.

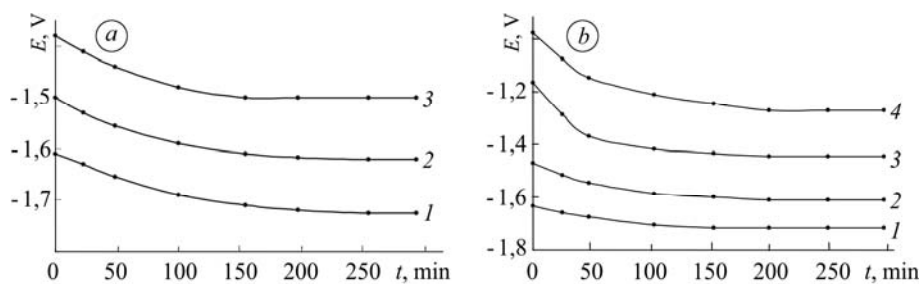


Рис. 2. Залежність потенціалів корозії від тривалості витримки алюмінієвих електродів у розплаві CsCl–KCl–NaCl–0,1% B_2O_3 за температур 800 (1), 850 (2) і 880 К (3) (a), а також за вмісту 0,1 (1), 0,2 (2), 0,5 (3) 1,0% B_2O_3 (4) при $T = 800$ К (b).

Fig. 2. Dependence of corrosion potential on exposure time of aluminum electrodes in molten CsCl–KCl–NaCl–0.1% B_2O_3 at temperatures 800 (1), 850 (2) and 880 K (3) (a) and with content of 0.1 (1), 0.2 (2), 0.5 (3), and 1.0% B_2O_3 (4) in melt at $T = 800$ K (b).

Потенціал корозії алюмінієвого електрода в розплаві, що містить від 0,1 до 1,0 wt.% B_2O_3 , встановлювався впродовж 2...5 h, плавно зсуваючись у негативний бік від первинного значення приблизно на 100 і 60 mV при 810 і 870 К, від-

повідно (рис. 2). При цьому потенціал корозії алюмінію для температури 880 К на 200...220 mV негативніший, ніж для 800 К.

Потенціали корозії алюмінію в розплаві CsCl–KCl–NaCl з додатками оксиду бору на 250...350 mV негативніші, ніж в розплаві CsCl–KCl–NaCl без них. Це характерно для шарів бориду алюмінію на алюмінієвій поверхні, які призводять до встановлення негативніших потенціалів корозії, ніж у чистого алюмінію. Подібні залежності виявляли раніше під час утворення боридних покривів на алюмінії з розплавом CsCl–NaCl–B₂C [23]. За безструмової витримки алюмінію в хлоридному розплаві із вмістом до 1,0 wt.% B₂O₃ на металевій поверхні утворюється тонкий шар продуктів корозії, не зчеплений з основою, який легко відділяється під час промивання зразків. Він, очевидно, не є суцільним і не може перешкоджати подальшій анодній поляризації металу.

Після встановлення потенціалів корозії алюмінієвий електрод поляризували в потенціостатичному режимі. Анодні поляризаційні криві алюмінію в розплаві CsCl–KCl–NaCl–B₂O₃ (рис. 3) істотно відрізняються від таких в хлоридному розплаві без додавання B₂O₃ – змінюється їх нахил. Ступінь окиснення алюмінію, розрахований із значень коефіцієнта *b* в рівнянні Тафеля, в хлоридному розплаві становить 2,3...2,6, а в боровмісному – ~3,0.

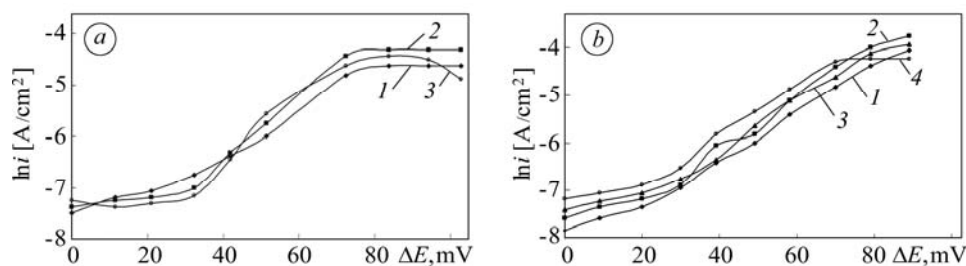


Рис. 3. Анодні поляризаційні криві алюмінію в розплаві CsCl–KCl–NaCl–0,1% B₂O₃ за температур 800 (1), 850 (2) і 880 К (3) (а), а також за вмісту 0,1 (1), 0,2 (2), 0,5 (3) і 1,0% B₂O₃ (4) при *T* = 810 К (б).

Fig. 3. Anodic polarization curves of aluminum in molten CsCl–KCl–NaCl–0.1% B₂O₃ at temperature 800 (1), 850 (2) and 880 K (3) (a) and with content of 0.1 (1), 0.2 (2), 0.5 (3) and 1.0% B₂O₃ (4) in melt at *T* = 810 K (b).

Незважаючи на те, що поляризували анод після встановлення потенціалу корозії і утворення на металевій поверхні суцільної плівки продуктів корозії, на поляризаційних кривих відсутні ділянки пасивації. Це може бути пов'язано з тим, що борид алюмінію має електронну провідність [7] і, як наслідок, не перешкоджає анодній реакції на покритих ділянках.

Як бачимо (рис. 3), хід поляризаційних кривих практично однаковий за всіх температур і концентрацій додатку. Спостерігають тільки їх взаємне зміщення внаслідок відмінності початкових потенціалів, рівних потенціалам корозії алюмінію. Густина струму корозії алюмінію в хлоридному розплаві з додатками оксиду бору на порядок вища, ніж в хлоридному розплаві. Це може бути пов'язане лише з утворенням на металевій поверхні твердих шарів продуктів корозії. Оскільки струми насичення постійні для всіх температур та концентрацій додатку і становлять $(2,0...2,5) \cdot 10^{-2}$ A/cm², то на алюмінієвій поверхні виникають шари продуктів корозії однакового хімічного складу, які не мають електроізолюючих властивостей. Після анодної поляризації встановлюються потенціали, які на 75... 130 mV негативніші за потенціали корозії. Цей факт пов'язаний зі змінами у складі твердих шарів продуктів корозії під час поляризації.

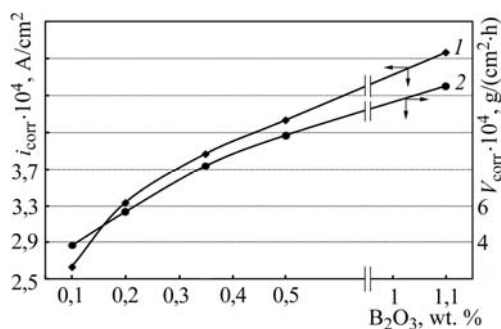
Швидкості корозії, розраховані з поляризаційних кривих і отримані гравіметричним методом, добре узгоджуються між собою (рис. 4).

Отримання суцільного боридного покриття з гарною адгезією до металевої основи на алюмінії за взаємодії його з сольовим розплавом CsCl–KCl–NaCl–B₂O₃ можливе тільки за анодної поляризації алюмінію у вказаному розплаві, оскільки поверхня алюмінієвого анода покрита надзвичайно щільною “природною” захисною оксидною плівкою. Для хімічної реакції взаємодії алюмінію з оксидом бору необхідно анодно активувати металеву поверхню, звільнивши її від щільної оксидної плівки. Анодне розчинення алюмінію помітно прискорює перебіг обмінної реакції, що призводить до утворення корозійних шарів товщиною 0,3...0,7 μm.

Під час взаємодії важковідновлюваного оксиду бору з алюмінієм вихід кінцевого продукту – бориду алюмінію – низький. Іони B³⁺ в сольовому розплаві значно пришвидшують корозію алюмінію в хлоридному розплаві, що дає можливість борувати алюміній за температур не вище 880 К без переведення його в рідкий стан. Таким чином, можна отримати прийнятні для практичного застосування покриття з AlB₂ на алюмінії.

Рис. 4. Залежність густини струму (1) і швидкості корозії (2) алюмінію в розплаві CsCl–KCl–NaCl від концентрації B₂O₃ при 800 К.

Fig. 4. Dependence of current density (1) and corrosion rate (2) for aluminum in molten CsCl–KCl–NaCl on B₂O₃ concentration at 800 K.



Рентгенофазовий аналіз сформованого боридного покриття не дав результатів через малу товщину отриманої плівки, а також малу відносну атомну масу бору. Тому склад плівки визначали так. Алюмінієвий зразок з нанесеним покриттям розчиняли в розбавленій 25%-ій сірчаній кислоті. Алюміній основи при цьому розчинявся, і залишалася тонка плівка, яку потім переводили в розчинний стан і аналізували. За результатами хімічного аналізу в плівці, отриманій за анодної поляризації алюмінію в хлоридному розплаві, що містить 0,2...0,5 wt.% B₂O₃, співвідношення кількості іонів алюмінію і бору відповідало сполуці AlB₂. Це підтверджується і температурною областю стійкого існування дибориду алюмінію за діаграмою стану системи Al–B, за якою виконані експерименти. За цих умов найімовірніше утворення єдиної сполуки – дибориду алюмінію. Покриття дуже тонке, щільне, добре зчеплене з основою. Експериментальні результати свідчать про те, що цей покриття рівномірно поширений по всій поверхні електродів і є однорідний за морфологією. Підвищення температури борування до 880 К призводить до істотного подрібнення розміру зерна і формування пухкішого покриття. Покриття, отримані за анодної поляризації алюмінію в CsCl–KCl–NaCl–(0,2...0,5) wt.% B₂O₃ при 800 К, такі, як описані в праці [24] кристали дибориду алюмінію.

ВИСНОВКИ

Вивчена корозійно-електрохімічна поведінка алюмінію в розплавленій евтектичній суміші CsCl–KCl–NaCl, що містить 0,1...1,0 wt.% B₂O₃, за температур 775...900 К з використанням різних методів, а також встановлено, що за температур 800...880 К утворюється покриття, який складається з кристалів дибориду алюмінію AlB₂ бронзового кольору. Показано, що швидкості корозії, розраховані за гравіметричним методом і з анодних поляризаційних кривих, зростають з підвищенням температури і концентрації B₂O₃ в розплаві. Потенціал корозії з часом зміщується в негативний бік, що також свідчить про утворення на алюмінієвій поверхні покриття дибориду алюмінію AlB₂, який має високу електричну провідність і не проявляє захисних властивостей у хлоридному розплаві.

РЕЗЮМЕ. Изучено коррозионно-электрохимическое поведение алюминия в расплавленной эвтектической смеси хлоридов цезия, калия и натрия, содержащей 0,1...1,0% B_2O_3 , при температурах 775...900 К в атмосфере аргона.

SUMMARY. Corrosion and electrochemical behavior of aluminum in molten eutectic mixture of cesium, potassium, and sodium chloride, containing 0.1...1.0% B_2O_3 , in the temperature range 775...900 K in argon atmosphere were investigated.

1. *Серебрякова Т. И., Неронов В. А., Пешев П. Д.* Высокотемпературные бориды. – М.: Металлургия, Челябин. отд-е, 1991. – 367 с.
2. *Илющенко Н. Г., Анфиногенов А. И., Шуров Н. И.* Взаимодействие металлов в ионных расплавах. – 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. *Чернов Я. Б., Анфиногенов А. И., Шуров Н. И.* Борирование сталей в ионных расплавах. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – С. 16–18.
6. *Малишев В. В.* Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV–VIА груп і їх сполук в іонних розплавах. – К.: Університет “Україна”, 2004. – 326 с.
7. *Sirtl E. and Woerner L. M.* Preparation and properties of aluminum diboride single crystals // J. Crystal Growth. – 1972. – **16**, № 3. – P. 215–218.
8. *Кузьма Ю. Б., Чабан Н. Ф.* Двойные и тройные системы, содержащие бор. – М.: Металлургия, 1990. – 316 с.
9. *Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А.* Бориды. – М.: Атомиздат, 1975. – 356 с.
10. *Wang X.* The formation of AlB_2 in an Al–B master alloy // J. Alloys and Compounds. – 2005. – **403**. – P. 283–287.
11. *Wetting and interface in the B_4C/Al –Me (Me = Cu, Sn) systems / M. Aizenshtein, N. Froumin, M. P. Dariel, N. Frage // Mater. Sci. and Engng. A. – 2008. – **474**, № 1–2. – P. 214–217.*
12. *Pressure infiltration of boron nitride performs with molten aluminium / H. S. L. Sithebe, D. McLachlan, I. Sigalas, M. Herrmann // Ceramics Intern. – 2008. – **34**, № 6. – P. 1367–1371.*
13. *Preparation of aluminium boride by powder technology / J. M. Mota, M. A. Martinez, F. Velasco, A. J. Criado // Ibid. – 2004. – **30**, № 2. – P. 301–306.*
14. *Lin Y., Li Q., and Fan Sh.* Self-catalytic growth of aluminium borate nanowires // Chem. Phys. Letters. – 2003. – **375**, № 5–6. – P. 632–635.
15. *Karabay S. and Uzman I.* Inoculation of transition elements by addition of AlB_2 and AlB_{12} to decrease detrimental effect on the conductivity of 99.6% aluminium in CCI for manufacturing of conductor // J. Materials Proces. Technol. – 2005. – **160**, № 2. – P. 174–182.
16. *Dubovik T. V. and Andreeva T. V.* High temperature boron carbonitride based ceramics // J. Less Common Metals. – 1986. – **117**, № 1–2. – P. 265–269.
17. *Shorshorov M. K., Arefjev B. A., and Rebrov A. V.* On the reaction between aluminium, K_2TiF_6 and KBF_4 // J. Alloys and Compounds. – 1999. – **292**, № 1–2. – P. 221–229.
18. *Birol Y.* Production of Al–Ti–B grain refining master alloys from B_2O_3 and K_2TiF_6 // Ibid. – 2007. – **443**. – P. 94–98.
19. *Birol Y.* An improved practice to manufacture Al–Ti–B master alloys by reacting halide salts with molten aluminium // Ibid. – 2006. – **420**. – P. 71–76.
20. *Raj S. C. and Skyllas-Kazacos M.* Electrochemical studies of the effect of TiO_2 and B_2O_3 additions on the aluminium deposition reaction in molten cryolite bath // Electrochimica Acta. – 1992. – **37**, № 10. – P. 1787–1796.
21. *Чергинец В.* Химия оксосоединений в ионных расплавах. – Харьков: Изд-во ин-та монокристаллов, 2004. – 279 с.
22. *Thonstad J.* Aluminium Electrolysis: Fundamentals of the Hall-Heroult Process. – Norway: Aluminium-Verlag, 2001. – 443 p.
23. *Елишина Л. А., Кудряков В. Я., Молчанова Н. Г.* Высокотемпературный синтез диборида алюминия 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**. – P. 187–191.

Одержано 26.09.2012