

УДК 620.193.43

В.В. Мальшев<sup>(1,3)</sup>, профессор, д.т.н.  
Д.Б. Шахнин<sup>(1)</sup>, ст. научн. сотрудник, к.х.н.  
А.И. Габ<sup>(2)</sup>, к.х.н., доцент  
Д.-М.Я. Брускова<sup>(3)</sup>, ст. преподаватель, к.х.н.  
А.Ф. Никулина<sup>(3)</sup>, доцент, к.х.н.

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ДИБОРИДА АЛЮМИНИЯ В ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

<sup>(1)</sup> *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев,*

<sup>(2)</sup> *Национальный технический университет Украины «КПИ», г. Киев,*

<sup>(3)</sup> *Университет «Украина», г. Киев*

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

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

*Введение.* 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 [1,2].

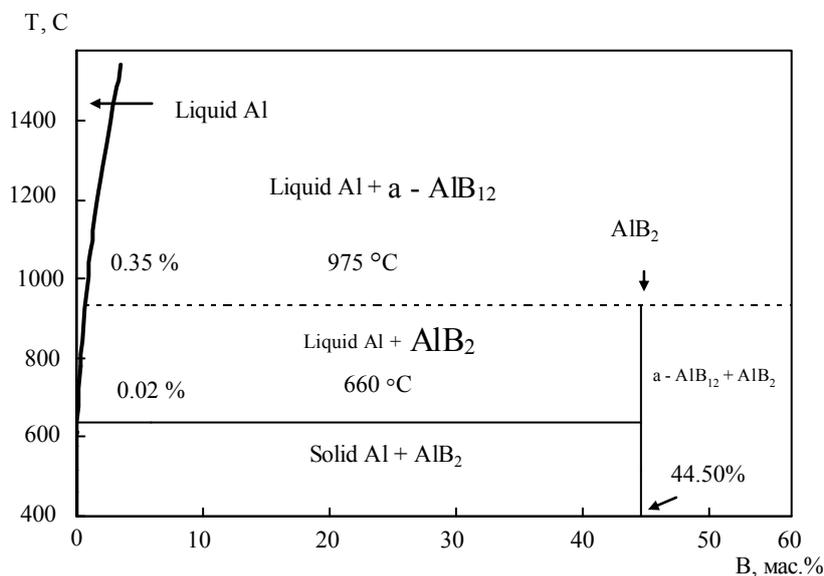
Основными способами получения порошков боридов металлов являются:

- взаимодействие металла с бором при внешнем нагреве (спекание, сплавление) либо инициированное действие внешнего источника теплоты на реакцию смесь; образующиеся бориды имеют вид спеков и нуждаются в размоле;
- восстановление оксида металла смесью бора и углерода, карбидом бора или бором; получают бориды с размерами частиц в диапазоне 1...40 мкм;
- электролиз расплавов боратов и оксидов металлов; выделяются монокристаллы с линейными размерами до 1 мм;
- взаимодействие металлов и борсодержащих соединений в условиях низкотемпературной плазмы, что приводит к образованию наноразмерных (50...100 нм) порошков боридов;
- диффузионное борирование металлов в расплавленных хлоридных и фторидных ваннах [3-6].

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].

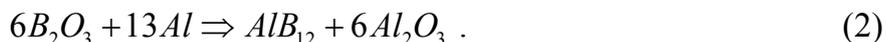
Промышленные сплавы *Al-B* получают химическим взаимодействием расплава  $KBF_4$  с расплавленным металлическим алюминием [4,10]. Бор восстанавливается алюминием из фторидной соли и распределяется по объему расплавленного металла в виде боридов алюминия  $AlB_2$  и  $AlB_{12}$ . Додекаборид алюминия  $AlB_{12}$  – высокотемпера-

турная фаза, в то время как  $AlB_2$  стабилен при комнатных температурах и содержании бора до  $\sim 44.5\%$  в соответствии с диаграммой состояния  $Al-B$  (рис.1) [10]. При температуре 1248 К имеет место перитектическая реакция:



**Рисунок 1** - Диаграмма состояния  $Al-B$  [9]

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 соединения - додекаборида  $\alpha-AlB_{12}$  по реакции:



При нагреве образующейся шихты до температуры 1273...1773 К образуется шлакоподобная масса, извлечение боридов из которой является трудоемким процессом [1,9].

В качестве борировующего агента при синтезе диборида алюминия могут применяться бор, оксид бора, карбид бора [11], нитрид бора [12], а также другие борсодержащие материалы. Диборид алюминия также может быть получен разогревом посредством термоудара до 1373 К тщательно размолотых смесей алюминия с оксидом бора или борной кислотой в неокислительной атмосфере [13]. В литературе имеются сведения, что в этом случае могут формироваться нанотрубки химического состава  $Al_4B_2O_9$ , например, при взаимодействии алюминия и оксида бора, взятых в соотношении 1 моль/1 моль, в токе аргона при температуре 1123 К [14].

Другим способом формирования композитного материала путем введения до  $\sim 5\%$   $B$  в алюминиевую матрицу, приводящего к образованию и равномерному распределению упрочняющих частиц боридов алюминия, является высокотемпературный нагрев системы [15] методом сварки [16] либо осуществление химической реакции жидкого алюминия со смесью  $B_2O_3$  с  $KBF_4$  или  $K_2TiF_6$  при температуре 1073...1272 К [17-19]. Показана возможность получения  $AlB_{12}$  и нитрида алюминия  $AlN$  при взаимодействии кубического нитрида бора  $BN$  с расплавленным алюминием в атмосфере аргона при температурах выше 1373 К [12].

Введение в криолит-глиноземный расплав небольших количеств оксида бора  $B_2O_3$  приводит к улучшению смачиваемости графитовых электродов вследствие образования на них боридов алюминия [20,21].

*Постановка задачи.* Цель настоящей работы – изучение коррозионно-электрохимического поведения алюминия в расплавленной эвтектической смеси  $CsCl-KCl-NaCl$ , содержащей от 0,1 до 1,0 %  $B_2O_3$ , при температурах ниже температуры плавления ( $T_{пл}$ ) алюминия, а также возможности формирования на металлической алюминиевой поверхности слоев диборида алюминия с высокой адгезией к основе.

*Методика исследований.* Экспериментальные измерения проводили в трехэлектродной высокотемпературной герметичной кварцевой ячейке с хлорсеребряным электродом сравнения и молибденовым вспомогательным электродом в атмосфере аргона в интервале 775...900 К. Масса эвтектической смеси  $CsCl-KCl-NaCl$  (0,455-0,245-0,300), имеющей достаточно низкую температуру плавления – 753 К (заметное испарение этого расплава начинается при температуре выше 1100 К) [22] была во всех опытах постоянной и составляла 75 г. Оксид бора представлял собой мелкодисперсный (размер зерна 10...20 мкм) порошок белого цвета ( $T_{пл} = 723$  К).

Поверхность образцов алюминия после его взаимодействия с хлоридным расплавом исследовали под микроскопом МИМ-8 и на растровом микроскопе  $JSM-U3$  ( $DDS$ ). Количество прокорродировавшего алюминия и бора, перешедшего в ходе выдержки оксида бора в холодный расплав, а также состав растворенной поверхностной пленки определяли спектрометрическим анализом на приборе «*Optima 4300 DV*» с индуктивно связанной плазмой.

Скорость коррозии алюминия определяли гравиметрическим и химико-аналитическим методами, а также из электрохимических измерений. Анодную поляризацию осуществляли в потенциостатическом режиме ступенчато, через 10 мВ, при помощи потенциостата ПИ 50-1. Время выдержки алюминиевых электродов в расплаве составляло 5 ч. Все полученные экспериментальные данные обработаны статистически. В табл. 1 и 2 приведены средние значения определяемых характеристик, их погрешность не превышала 15 %.

**Таблица 1** – Скорость коррозии алюминия по гравиметрическим данным и выход ионов алюминия в расплав  $CsCl-KCl-NaCl-B_2O_3$  за 5 ч

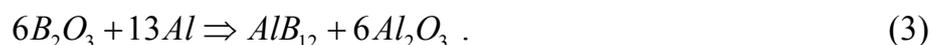
Содержание $B_2O_3$ , %	Температура, К	$V_{кор} \cdot 10^4$ , г/(см <sup>2</sup> ·ч)	$C_{Al}^{3+} \cdot 10^3$ , %
0,1	800	2,31	2,3
	850	3,52	5,7
	880	5,07	6,1
0,2	800	4,80	4,4
	850	4,84	5,2
	880	6,45	4,8
0,5	800	9,12	4,7
	850	8,91	6,2
	880	7,26	5,3
1,0	800	12,13	6,1
	850	10,67	7,3
	880	9,23	5,9

*Результаты исследований.* После выдержки алюминиевых образцов в борсодержащем расплаве на их поверхности образуется плотная тонкая пленка бронзового цвета со слоистой структурой. Известно, что  $AlB_2$  представляет собой тонкие пластинчатые кристаллы бронзового цвета [1,9].

**Таблица 2** – Коррозионно-электрохимические характеристики алюминия в расплаве  $CsCl-KCl-NaCl-B_2O_3$

Содержание $B_2O_3$ , %	Температура, К	$E_{кор}$ , В	$i_{кор} \cdot 10^4$ , А/см <sup>2</sup>
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:



$$\Delta G_{773} = -2461,16 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta G_{873} = -2409,56 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G_{773} = -509,67 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta G_{873} = -500,00 \text{ кДж/моль}.$$

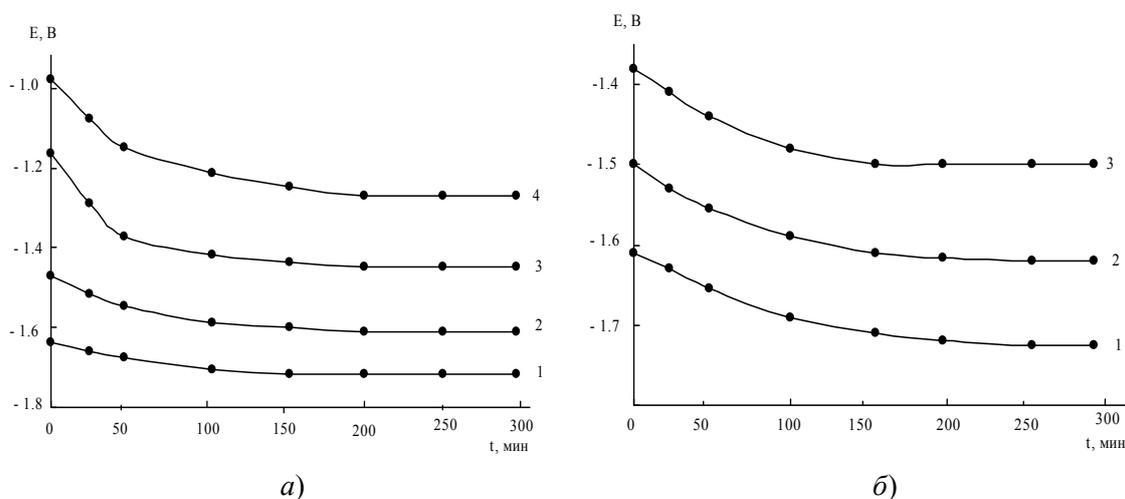
По значениям энергии Гиббса для реакций (3) и (4) можно судить о термодинамической возможности протекания этих реакций при заданных температурах, причем с ростом температуры эти величины для обеих реакций становятся более положительными. Таким образом, данные взаимодействия лучше осуществлять при более 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 (4).

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, скорость 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 температуре 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 расплав при этом явля-

ется 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 течение 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.

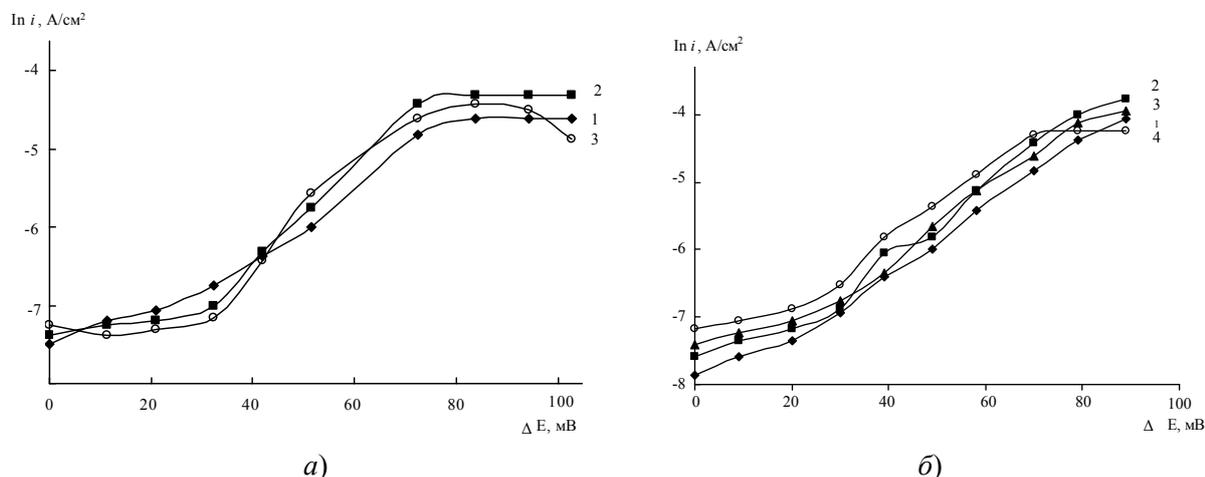


**Рисунок 2** – Зависимость потенциалов коррозии от времени выдержки алюминиевых электродов в расплаве  $CsCl-KCl-NaCl$ , содержащем 0,1 (1), 0,2 (2), 0,5 (3) и 1,0 %  $B_2O_3$  (4) при 800 К (а) и в расплаве  $CsCl-KCl-NaCl - 0,1$  %  $B_2O_3$  при 800 (1), 850 (2) и 880 К (3) (б)

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 металлической 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.

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.

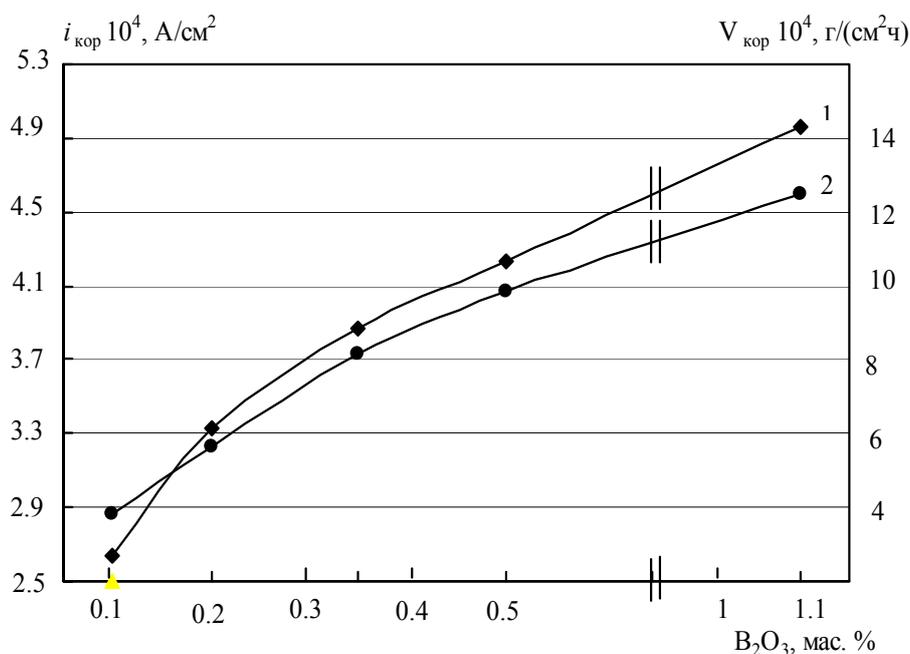


**Рисунок 3** – Анодные поляризационные кривые на алюминии в расплаве  $\text{CsCl-KCl-NaCl} - 0,1\% \text{B}_2\text{O}_3$  при 800 (1), 850 (2) и 880 K (3) (а) и в расплаве  $\text{CsCl-KCl-NaCl}$ , содержащем 0,1 (1), 0,2 (2), 0,5 (3) и 1,0 мас. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  (4) при 810 K (б)

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  $(2,0 \dots 2,5) \cdot 10^{-2} \text{A/cm}^2$ , 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.

Скорости коррозии, рассчитанные из поляризационных кривых и полученные гравиметрическим методом, хорошо согласуются между собой (рис. 4).

Получение сплошного боридного покрытия с хорошей адгезией к металлической основе на алюминии при взаимодействии его с солевым расплавом  $\text{CsCl-KCl-NaCl-B}_2\text{O}_3$  возможно только при анодной поляризации алюминия в указанном расплаве, так как 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.



**Рисунок 4** – Зависимость плотности тока (1) и скорости коррозии (2) алюминия в расплаве  $CsCl-KCl-NaCl$  от содержания  $B_2O_3$  при 800 К

При непосредственном взаимодействии трудно восстанавливаемого оксида бора с алюминием этот процесс идет с низким выходом конечного продукта – борида алюминия. Наличие ионов  $B^{3+}$  в солевом 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 соединению  $AlB_2$ . Это подтверждается и температурной областью устойчивого существования диборида алюминия по диаграмме состояния системы  $Al-B$ , в 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.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Серебрякова, Т. И.* Высокотемпературные бориды [Текст] / Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, П. Д. Пешев. – М. : Metallurgy, Челябин. отд-е, 1991. – 367 с. – Библиогр. : с. 341-366. – ISBN 5-229-00360-X.
2. *Илющенко, Н. Г.* Взаимодействие металлов в ионных расплавах [Текст] / Н. Г. Илющенко, А. И. Анфиногенов, Н. И. Шуров. – М. : Наука, 1991. – 176 с. – Библиогр. : с. с. 153-173 – ISBN 5-02-001470-2.
3. *Гурин, В. Н.* Методы синтеза тугоплавких соединений переходных элементов и перспективы их развития [Текст] / В. Н. Гурин // Успехи химии. – 1972. – № 4. – С. 616-647.
4. *Lovering, D. G.* Molten Salt Technology [Text] / D. G. Lovering – New York : Plenum Press, 1982. – 530 p. –
5. *Чернов, Я. Б.* Борирование сталей в ионных расплавах [Текст] / Я. Б. Чернов, А. И. Анфиногенов, Н. И. Шуров. – Екатеринбург : УрО РАН, 2001. – с. – Библиогр. : 206-221. – ISBN 5-7691-1129-1.
6. *Малишев, В. В.* Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в іонних розплавах [Текст] : монографія / В. В. Малишев. – Київ : Університет «Україна», 2004. – 326 с. – Библиогр. : с. 293-323 – ISBN 966-7979-52-0.
7. *Sirtl, E.* Preparation and properties of aluminum diboride single crystals [Text] / E. Sirtl, L. M. Woerner // J. Crystal Growth. – 1972. – 16, № 3. – Pp. 215-218.
8. *Кузьма Ю. Б.* Двойные и тройные системы, содержащие бор [Текст] / Ю. Б. Кузьма, Н. Ф. Чабан. – М. : Metallurgy, 1990. – 316 с. – Библиогр. : с. 252-276 – ISBN 966-02-3244-6.
9. *Самсонов Г. В.* Бориды [Текст] / Г. В. Самсонов, Т. Н. Серебрякова, В. А. Неронов. – М. : Атомиздат, 1975. – 356 с. – Библиогр. : с. 331-374.
10. *Wang X.* The formation of  $AlB_2$  in an Al-B master alloy [Text] / X. Wang // 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 [Text] / M. Aizenshtein // 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 [Text] / H. S. L. Sithebe // Ceramics International, 2008. – 34, № 6. – Pp. 1367-1371.
13. Preparation of aluminium boride by powder technology [Text] / J. M. Mota, M. A. Martinez, F. Velasco, A. J. Criado // Ceramics International. – 2004. – 30, № 2. – Pp. 301-306.

14. *Lin, Y.* Self-catalytic growth of aluminium borate nanowires [Text] / Y. Lin, Q. Li, Sh. Fan // Chemical Physics Letters. – 2003. – 375, № 5-6. – Pp. 632-635.
15. *Karabay, S.* 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 [Text] / 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 [Text] / // J. Less Common Metals. - 1986. – 117, № 1-2. – Pp. 45-49.
17. *Shorshorov, M. K.* On the reaction between aluminium,  $K_2TiF_6$  and  $KBF_4$ . El-Mahallawy et al. [Text] / M. K. 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  $K_2TiF_6$  [Text] / Y. Birol // 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 [Text] / Y. Birol // J. Alloys and Compounds. – 2006. – 420. – Pp. 71-76.
20. *Raj, S. C.* Electrochemical studies of the effect of  $TiO_2$  and  $B_2O_3$  additions on the aluminium deposition reaction in molten cryolite bath [Text] / S. C. Raj, M. Skyllas-Kazacos // Electrochimica Acta. – 1992. – 37, № 10. – Pp. 1787-1796.
21. *Чергинец, В.* Химия оксосоединений в ионных расплавах [Текст] / В. Чергинец. – Харьков : Изд-во ин-та монокристаллов, 2004. – 279 с. – Библиогр. : с. 252-276 – ISBN 966-02-3244-6.
22. *Thonstad, J.* Aluminium Electrolysis: Fundamentals of the Hall-Heroult Process [Text] / J. Thonstad. – Norway : Aluminium – Verlag, 2001. – 443 p. – Bibliography : 425-440. – ISBN 387-10-7155-3.
23. *Елшина, Л. А.* Высокотемпературный синтез диборида алюминия из хлоридного расплава, содержащего  $B_4C$  [Текст] / Л. А. Елшина, В. Я. Кудяков, Н. Г. Молчанова // Расплавы. – 2007. – № 6. – С. 73-79.
24. *Suarez, O. M.* Precipitation hardening of a novel aluminium matrix composite [Text] / O. M. Suarez // Materials Characterization. – 2003. – 49. – Pp. 187-191.

Стаття надійшла до редакції 10.09.2012 р.  
Рецензент, проф. Б.П. Серeda