

УДК 544.623:544.6.018.42-143

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ (0.54NaF–0.46AlF<sub>3</sub>)<sub>эвт</sub>–CaF<sub>2</sub>**© 2020 г. А. В. Руденко<sup>а, \*</sup>, А. А. Редькин<sup>а</sup>, С. В. Першина<sup>а</sup>, Е. А. Ильина<sup>а</sup>,  
А. А. Катаев<sup>а</sup>, П. Н. Черненький<sup>а, b</sup>, Ю. П. Зайков<sup>а, b</sup><sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия<sup>b</sup>Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: a.rudenko@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 22.04.2020 г.

После доработки 06.05.2020 г.

Принята к публикации 19.05.2020 г.

Изучены фазовые равновесия в системе NaF–AlF<sub>3</sub>–CaF<sub>2</sub> при фиксированном мольном отношении фторидов натрия и алюминия, равного 1.17. Этот состав является эвтектическим с температурой плавления 680°C. Образцы готовились из индивидуальных солей. Фторид алюминия очищали от кислородсодержащих примесей фторидом аммония в стеклоуглеродном тигле. Исследование проводилось с использованием методов термоанализа, и дифференцирующей сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгенофазового анализа (РФА). Для РФА и ДСК расплав намораживали на алундовую палочку для получения закаленных образцов. Температуры ликвидуса были получены путем регистрации кривых охлаждения в координатах термо-ЭДС – время с использованием мультиметра APPA 502. Исследования температур солидуса проводились с использованием синхронного теплового анализатора STA 449C Jupiter (NETZSCH, Германия). Аппарат калибровали с использованием чистых солей, поставляемых NETZSCH. Монокристаллический сапфир использовался для калибровки чувствительности. Дифрактометр Rigaku MiniFlex 600 X-Ray (Japan) с медным анодом был использован для рентгеновского исследования. Метод РФА позволял определить фазовый состав образцов. Была получена квазибинарная диаграмма (NaF–AlF<sub>3</sub>)<sub>эвт</sub>–CaF<sub>2</sub>. Было исследовано 7 образцов, содержание фторида кальция варьировалось от 0 до 6.5 мол. % Диаграмма имеет эвтектическую точку при содержании фторида кальция, равному 0.5 мол. % и температуре 675°C. На диаграмме имеются также две перитектические точки, которые соответствуют разложению комплексных соединений Ca<sub>2</sub>AlF<sub>7</sub> и NaCaAl<sub>2</sub>F<sub>9</sub>. Температура ликвидуса после достижения эвтектической точки резко возрастает при увеличении содержания фторида кальция, следствием чего является низкая растворимость CaF<sub>2</sub> в низкоплавкой эвтектике NaF–AlF<sub>3</sub> при температурах ниже 750°C. Полученные данные представляют интерес для разработки технологии низкотемпературного электролиза алюминия.

**Ключевые слова:** NaF–AlF<sub>3</sub>–CaF<sub>2</sub>, термоанализ, ДСК, РФА, фазовые равновесия**DOI:** 10.31857/S0235010620050114**ВВЕДЕНИЕ**

Расплавленные криолиты применяются в качестве электролита при промышленном производстве алюминия, однако их использование сталкивается со значительными трудностями из-за их относительно высокой коррозионной активности при высоких температурах. Одним из способов избежать этой проблемы является понижение рабочей температуры процесса. Этого можно достичь как увеличением содержания

фторида алюминия в электролите, так и частичной заменой фторида натрия другими фторидами щелочных металлов. При увеличении содержания фторида алюминия значительно понижается температура плавления, однако при этом значительно понижается растворимость оксида алюминия и фторида кальция, которые являются компонентами электролита. При содержании фторида алюминия более 45 мол. % растворимость глинозема не превышает 1 мол. % [1]. Растворимость фторида кальция также значительно понижается с увеличением содержания фторида алюминия, однако надежные данные отсутствуют. Как правило, растворимость фторида кальция в криолит-глиноземных расплавах отдельно не изучалась, он был добавкой, на фоне которой изучалась растворимость оксида алюминия. В работе американских авторов [2] изучалось влияние фторида кальция на растворимость глинозема, и было выяснено, что  $\text{CaF}_2$  негативно влияет на растворимость глинозема. В работе [3] изучалась растворимость оксида алюминия в системе  $\text{NaF-KF-AlF}_3$  в зависимости от соотношения фторидов натрия и калия и содержания фторида кальция. Наиболее интенсивно система  $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2$  исследовалась в работах [4–6]. Одной из пионерских работ по этой системе была статья Федотьева [4], в которой был представлен обширный экспериментальный материал, подтвержденный более поздними исследованиями. Крэйг с соавторами [5] обнаружили в этой системе значительное количество перитектических соединений. В работе [6] изучалась квазибинарная система  $\text{NaAlF}_4\text{-CaF}_2$ . Эвтектическая точка этой системы наблюдается при содержании  $\text{CaF}_2$  около 3 мол. %.

Задачей данного исследования являлось изучение растворимости фторида кальция в эвтектической смеси  $0.54\text{NaF-}0.46\text{AlF}_3$ . Данный состав является эвтектической смесью, обладающей наименьшей температурой плавления в системе  $\text{NaF-AlF}_3$  [7, 8], поэтому здесь можно ожидать минимальной растворимости фторида кальция.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы готовились из индивидуальных солей. Фторид алюминия очищали от кислородсодержащих примесей фторидом аммония в стеклоглеродном тигле. Часть  $\text{NH}_4\text{F}$  (10%  $\text{AlF}_3$ ) помещалась на дно тигля, а другая часть смешивалась с фторидом алюминия следующим образом: 12 г  $\text{NH}_4\text{F}$  на 100 г  $\text{AlF}_3$ . Смесью нагревали до 450–500°C и выдерживали при этой температуре около 6 ч. Затем фторид алюминия смешивали с фторидом натрия, помещали в платиновый тигель и нагревали до 850°C. Чтобы избежать окисления, к смеси добавляли небольшое количество  $\text{NH}_4\text{F}$ . Для рентгенографического анализа (РФА) и дифференцирующей сканирующей калориметрии (ДСК) образцы намораживали на алундовую палочку. После плавления образец выливали в графитовую форму.

Температуры ликвидуса были получены путем регистрации кривых охлаждения в координатах термо-ЭДС – время с использованием мультиметра APPA 502. Температура регистрировалась автоматически с частотой 1 измерение в секунду. Исследования температур солидуса проводились с использованием синхронного теплового анализатора STA 449C Jupiter (NETZSCH, Германия). Экспериментальная установка обеспечивает высокую точность измерительных параметров: температура (<1 К); масса  $\pm 1 \cdot 10^{-6}$  г; воспроизводимость базовой линии ( $\pm 2.5$  мВт); энтальпия ( $\pm 3\%$ ). Аппарат калибровали с использованием чистых солей, поставляемых NETZSCH. Монокристаллический сапфир использовался для калибровки чувствительности. Измерения проводились в следующих условиях: температурный интервал – 308–1300 К; скорость нагрева – 10 К/мин; атмосфера – чистый аргон; тигли – Pt–Rh.

Все измерения проводились при одних и тех же условиях. Все расчеты выполнялись с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

**Таблица 1.** Состав изученных образцов

№	Состав				CaF <sub>2</sub> , мол. %
	NaF		AlF <sub>3</sub>		
	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	
1	36.91	53.92	63.09	46.08	0.0
2	36.67	53.65	62.68	45.85	0.5
3	36.43	53.38	62.27	45.62	1.0
4	35.95	52.84	61.45	45.16	2.0
5	35.48	52.30	60.64	44.70	3.0
6	35.00	51.76	59.84	44.24	4.0
7	33.84	50.41	57.84	43.09	6.5

Дифрактометр Rigaku MiniFlex 600 X-Ray (Japan) с медным анодом был использован для рентгеновского исследования образцов. Был выбран следующий режим съемки: скорость сканирования  $1.50^\circ/\text{мин}$ , шаг  $0.01^\circ$ . Съемка производилась в интервале от 3 до  $100^\circ$  градусов по углу  $2\theta$ . Анализ производился методом наклона, который заключается в том, что трехмерная картина дифракции излучения на образце фиксируется неподвижным детектором за счет вращения и наклонов образца. Построение итоговых дифрактограмм происходит путем регистрации количества рентгеновских фотонов за время  $\tau$  (т.е. интенсивности “отражения”  $I_{\text{HKL}}$ ) для данного углового положения образца. Полученное значение сохраняется в памяти управляющего компьютера, после чего образец наклоняется в следующее положение. Процесс повторяется до тех пор, пока не будет пройден весь заданный оператором диапазон углов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В системе  $0.54\text{NaF}-0.46\text{AlF}_3-\text{CaF}_2$  было исследовано 7 образцов, которые представляли собой композиции эвтектики  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$  и фторида кальция. Составы приведены в табл. 1.

Температуры ликвидуса изучались методом термоанализа, температуры солидуса были исследованы методом ДСК. Кривые ДСК показаны на рис. 1–6. Потеря веса наблюдалась только после плавления, а ее значение составляло от 0.6 до 3.0%.

ДСК исходного образца, не содержащего фторида кальция, представлен одним пиком при температуре  $680^\circ\text{C}$  (рис. 1). Это соответствует имеющимся литературным данным [7, 8]. Все остальные кривые ДСК имеют несколько пиков (рис. 2). Образцы с содержанием фторида кальция 2 и 3 мол. % (рис. 2а и 2б) имеют три пика, которые соответствуют температуре эвтектики и двум перитектическим превращениям при  $711^\circ\text{C}$  и  $708^\circ\text{C}$ . При более высоких концентрациях фторида кальция наблюдаются четыре пика, два из которых ( $675^\circ\text{C}$  и  $680^\circ\text{C}$ ) соответствуют эвтектикам, а два других – перитектикам.

Плавы с содержанием  $\text{CaF}_2$  (0.0–6.5 мол. %) были исследованы методами РФА.

Эвтектика  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$  состоит из трех компонентов  $\text{NaAlF}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ,  $\text{AlF}_3$  (рис. 3) Для состава с содержанием 2 мол. % фторида кальция (рис. 4) вместо  $\text{NaAlF}_4$  появляется  $\text{Ca}_2\text{AlF}_7$ .

Для состава, содержащего 6.5 мол. %  $\text{CaF}_2$  (рис. 5), обнаружено несколько фаз, основной из которых является хиолит ( $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ). Вторым по содержанию компонентом является  $\text{NaCaAl}_2\text{F}_9$ , который плавится инконгруэнтно при  $711^\circ\text{C}$ . Присутствует также фаза  $\text{CaAlF}_5$ .

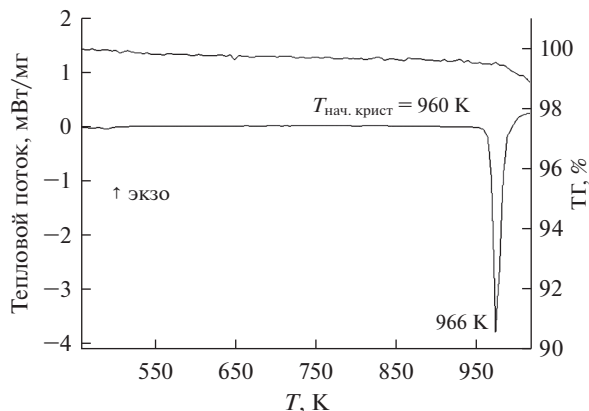


Рис. 1. ДСК образца, не содержащего фторида кальция.

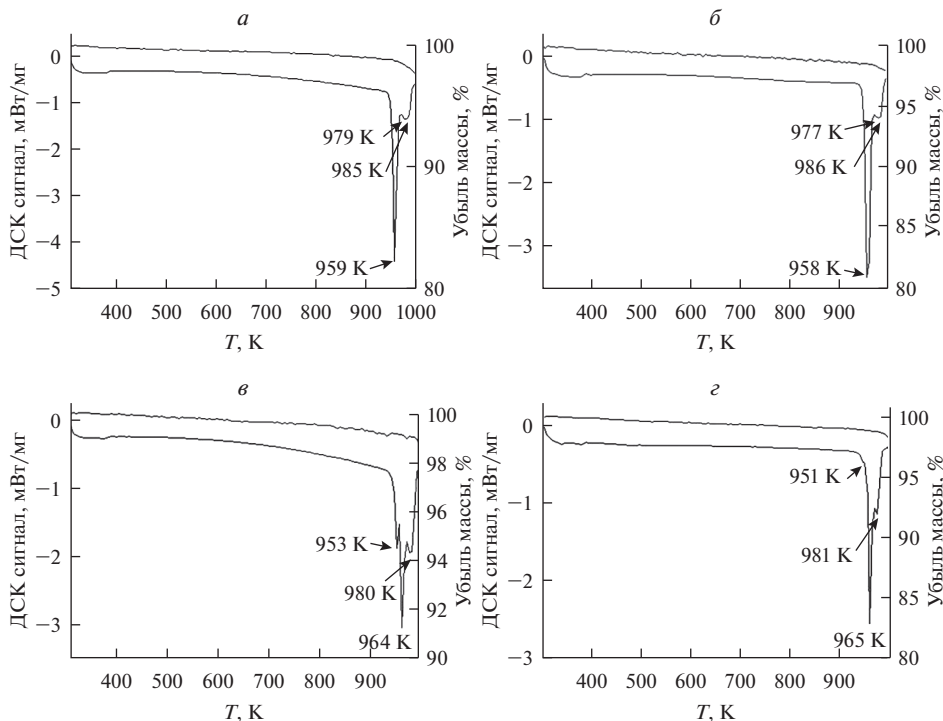


Рис. 2. ДСК образцов с содержанием фторида кальция: а – 2 мол. %, б – 3 мол. %, в – 6 мас. %, г – 6.5 мол. %.

Полученные данные позволяют описать квазибинарную фазовую диаграмму  $(0.54\text{NaF}-0.46\text{AlF}_3)_{\text{ЭВТ}}-\text{CaF}_2$  в интервале концентраций фторида кальция от 0.0 до 6.5 мол. %.

Температура эвтектической точки составляет  $675^\circ\text{C}$  при содержании около 0.5 мол. %  $\text{CaF}_2$  (рис. 6). При увеличении концентрации  $\text{CaF}_2$  происходит быстрый рост темпера-

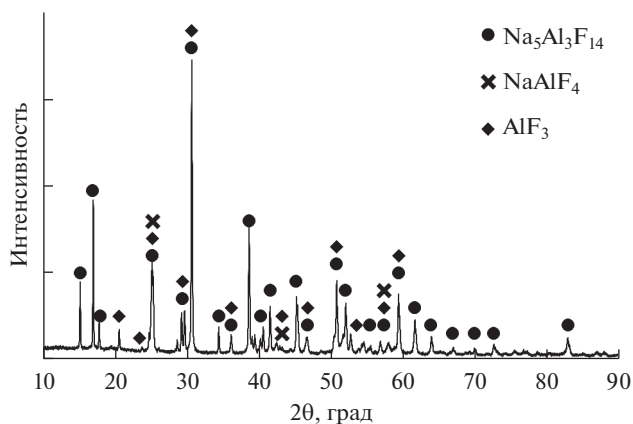


Рис. 3. РФА образца, не содержащего фторид кальция.

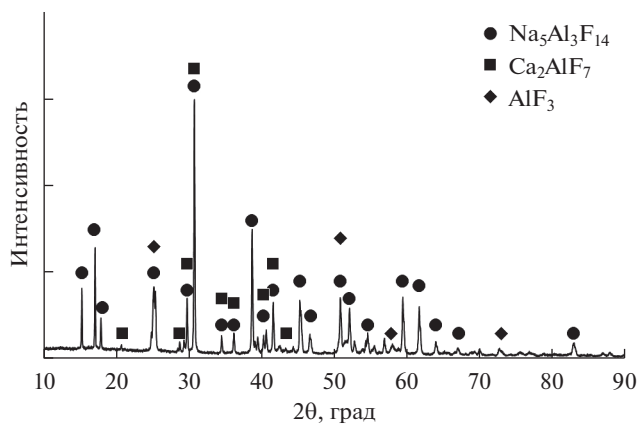


Рис. 4. РФА образца, содержащего 2 мол. % фторида кальция.

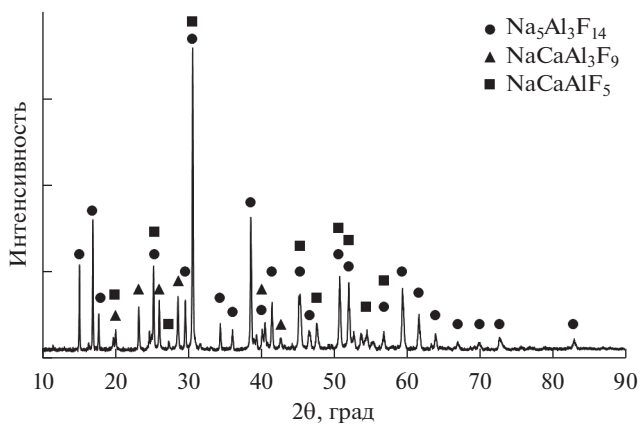


Рис. 5. Фазовый состав образца, содержащего 6.5 мол. %  $\text{CaF}_2$ .

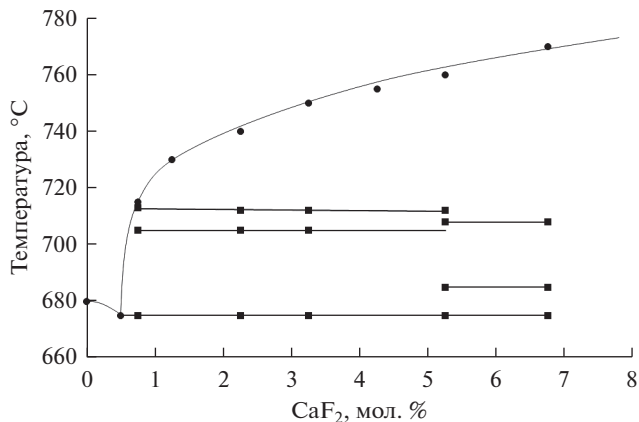


Рис. 6. Квазибинарная диаграмма  $(0.54\text{NaF}-0.46\text{AlF}_3)-\text{CaF}_2$ .

туры ликвидуса. Наблюдаются 2 перитектические точки — при 709 и 711 °C, которые соответствуют литературным данным [5]. Диаграмма выглядит аналогично квазибинарной диаграмме  $\text{NaAlF}_4-\text{CaF}_2$  [6], однако эвтектическая точка наблюдается при более низкой концентрации фторида кальция.

Таким образом, растворимость фторида кальция в расплавах системы  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$  весьма незначительна и не превышает 1 мол. % при 700 °C, однако при температурах более 750 °C она начинает резко возрастать.

Таблица 2. Температуры фазовых переходов

Содержание $\text{CaF}_2$	L*	S1**	S2**	S3**	S4**
0	680				
0.25	675				
0.5	715	713	705		675
1.0	730				
2.0	740	712	705		675
3.0	750	712	705		675
4.0	755				
5.0	760	711	708	685	675
6.5	770		708	685	675

\* L — ликвидус,

\*\* S1–S4 — солидус.

## ВЫВОДЫ

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термического анализа измерены температуры фазовых переходов в системе.  $(0.54\text{NaF}-0.46\text{AlF}_3)-\text{CaF}_2$ . Методами РФА исследованы закаленные плавы образцов, изученных методами ДСК и термоанализа. Обнаружены соединения, состоящие из ионов натрия, алюминия, кальция и фтора.

На основании полученных данных построена квазибинарная диаграмма  $(0.54\text{NaF}-0.46\text{AlF}_3)-\text{CaF}_2$ . Можно сделать вывод о низкой растворимости фторида кальция в расплаве эвтектическом расплаве  $(0.54\text{NaF}-0.46\text{AlF}_3)$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Грант № 18-03-00785 А.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yan H., Yang J., Li W., Chen S. Alumina solubility in  $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3$ -based low-temperature electrolyte // Metallurgical and materials transactions B. 2011. **42B**. P. 1065–1070.
2. Fenerty A. Hollingshead E. Liquidus curves for aluminum cell electrolyte. 3. Systems cryolite-alumina with aluminum fluoride and calcium fluoride // J. Electrochem. Soc. 1960. **107**. P. 993–997.
3. Tingaev P., Zaikov Yu., Apisarov A., Dedyukhin A., Redkin A. The effect of calcium fluoride on alumina solubility in low temperature cryolite melts // Light Metals. Edited by: Barry SadlerTMS (The Minerals, Metals & Materials Society). 2013. P. 685–688.
4. Fedotieff P.P., Iljinsky W.P. Uber die smellzbarkeit des ternaren systems: natriumfluorid, calciumfluorid, aluminiumfluorid // Z fur Anorg. und Allgem. Chemie. 1923. **129**. P. 93–107.
5. Craig D., Brown J. Phase Equilibria in the System  $\text{CaF}_2-\text{AlF}_3-\text{NaAlF}_6$  and part of the system  $\text{CaF}_2-\text{AlF}_3-\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$  // J. Am. Ceram. Soc. 1980. **63**. P. 254–261.
6. Zaitseva Yu., Yakimov I., Kirik S. Thermal transformation of quaternary compounds in  $\text{NaF}-\text{CaF}_2-\text{AlF}_3$  system // J. of Solid State Chemistry. 2009. **182**. P. 2246–2251.
7. Foster P., Amer J. Phase equilibria in the system  $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3$  // Ceramic Soc. 1970. **53**. P. 598–600.
8. Golovnykh N, Tupitsyn A., Bychinskii A., Zolotova V. Investigation of physicochemical and technological properties of sodium tetrafluoroaluminate // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2008. **5**. P. 33–37.

## PHASE EQUILIBRIA IN $(0.54\text{NaF}-0.46\text{AlF}_3)_{\text{eut}}-\text{CaF}_2$ SYSTEM

A. V. Rudenko<sup>1</sup>, A. A. Red'kin<sup>1</sup>, S. V. Pershina<sup>1</sup>, E. A. Il'ina<sup>1</sup>, A. A. Kataev<sup>1</sup>,  
P. N. Chernenkiy<sup>1,2</sup>, Yu. P. Zaykov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

The phase equilibria in the system  $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{CaF}_2$  were studied at sodium and aluminum fluorides molar ratio equal to 1.17. This composition is eutectic with a melting point of 680°C. The thermal analysis, DSC and XRD methods were used. Samples were prepared from individual salts. Aluminum fluoride was purified from oxygen-containing impurities by ammonium fluoride in a glassy carbon crucible. For XRD and DSC, the melt was frozen on an aluminum stick to obtain hardened samples. Liquidus temperatures were obtained by recording cooling curves in thermo-EMF – time coordinates using an APPA 502 multimeter. Solidus temperatures were studied using a STA 449C Jupiter synchronous heat analyzer (NETZSCH, Germany). A Rigaku MiniFlex 600 X-Ray diffractometer (Japan) with a copper anode was used for X-ray analysis. The XRD method allowed us to determine the phase composition of the samples. 7 samples were investigated. Calcium fluoride content ranged from 0 to 6.5 mol. %. The quasi-binary diagram of system  $(\text{NaF}-\text{AlF}_3)_{\text{eut}}-\text{CaF}_2$  was obtained. The diagram has eutectic point with calcium fluoride content of 0.5 mol. % and temperature of 675°C. There are also two peritectic points on the diagram that correspond to the decomposition of complex compounds. The liquidus temperature after reaching the eutectic point increases sharply with calcium fluoride content, which results in the low solubility of  $\text{CaF}_2$  in the low-melting eutectic  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$  at temperatures below 750°C. The data ob-

tained are of interest for the development of technology for low-temperature electrolysis of aluminum.

*Keywords:* NaF–AlF<sub>3</sub>–CaF<sub>2</sub>, thermal analysis, DSC, X-ray phase analysis, phase equilibria

## REFERENCES

1. Yan H., Yang J., Li W., Chen S. Alumina solubility in KF–NaF–AlF<sub>3</sub>-based low-temperature electrolyte // Metallurgical and materials transactions B. 2011. **42B**. P. 1065–1070.
2. Fenerty A. Hollingshead E. Liquidus curves for aluminum cell electrolyte. 3. Systems cryolite-alumina with aluminum fluoride and calcium fluoride // J. Electrochem. Soc. 1960. **107**. P. 993–997.
3. Tingaev P., Zaikov Yu., Apisarov A., Dedyukhin A., Redkin A. The effect of calcium fluoride on alumina solubility in low temperature cryolite melts // Light Metals. Edited by: Barry SadlerTMS (The Minerals, Metals & Materials Society). 2013. P. 685–688.
4. Fedotieff P.P., Iljinsky W.P. Uber die smellzbarkeit des ternaren systems: natriumfluorid, calciumfluorid, aluminiumfluorid // Z für Anorg. und Allgem. Chemie. 1923. **129**. P. 93–107.
5. Craig D., Brown J. Phase Equilibria in the System CaF<sub>2</sub>–AlF<sub>3</sub>–NaAlF<sub>6</sub> and part of the system CaF<sub>2</sub>–AlF<sub>3</sub>–Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Am. Ceram. Soc. 1980. **63**. P. 254–261.
6. Zaitseva Yu., Yakimov I., Kirik S. Thermal transformation of quaternary compounds in NaF–CaF<sub>2</sub>–AlF<sub>3</sub> system // J. Solid State Chemistry. 2009. **182**. P. 2246–2251.
7. Foster P., Amer J. Phase equilibria in the system Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>–AlF<sub>3</sub> // Ceramic Soc. 1970. **53**. P. 598–600.
8. Golovnykh N, Tupitsyn A., Bychinskii A., Zolotova V. Investigation of physicochemical and technological properties of sodium tetrafluoroaluminate // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2008. **5**. P. 33–37.