

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 669.544.546+

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА И УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

© 2023 г. Н. В. Огорельцева^{a, b, *}, Е. Н. Федорова^{b, c}, Г. Е. Нагибин^b,
И. И. Пузанов^a, А. С. Демьянов^b

^aООО «РУСАЛ Инженерно-технологический центр», ул. Пограничников, 37, стр. 1, Красноярск, 660067 Россия

^bФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

^cКрасноярский филиал «Федерального исследовательского центра информационных и вычислительных технологий»,
пр. Мира, 53, Красноярск, 660049 Россия

*e-mail: Nina.Ogoreltseva@rusal.com

Поступила в редакцию 08.09.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 24.11.2022 г.

Проведены исследования по разработке составов защитных покрытий на основе TiB_2 и различных углеродных наполнителей, а также способу их нанесения на катодные блоки алюминиевых электролизеров. Определены физико-химические свойства (морфология поверхности частиц, гранулометрический и фазовый состав) исходных порошков диборида титана, физико-механических свойства и микроструктура лабораторных образцов защитных покрытий. Показано, что наиболее перспективными являются композиции на основе TiB_2 и углеродного наполнителя МХНУ (масса холоднонабивная низкоусадочная). Проведены высокотемпературные испытания лабораторных образцов покрытий оптимального состава с добавкой 50% МХНУ, которые показали, что покрытие смачивается расплавом алюминия и позволяет уменьшить износ катодных блоков. Покрытие толщиной 20 мм нанесено на подину опытного электролизера локально в виде полос шириной 900 мм вдоль бортов электролизера с учетом профиля износа и в настоящее время проходит промышленные испытания. Результаты мониторинга содержания титана в металле в течение 196 сут после пуска электролизера показывают эффективность использования разработанного покрытия для защиты катодных блоков от износа и увеличения срока службы.

Ключевые слова: алюминиевый электролизер, катодные блоки, защитное покрытие, диборид титана (TiB_2), углеродные наполнители

DOI: 10.31857/S0044185623700377, **EDN:** SFNHIS

ВВЕДЕНИЕ

В процессе эксплуатации алюминиевых электролизеров поверхность катодных блоков подвергается постоянному износу. В электролизерах, работающих на низкой силе тока, разрушение подины происходит медленно и равномерно. При переходе алюминиевой промышленности на высокоамперные электролизеры с обожженными анодами наблюдается быстрый химический и механический износ катодных блоков [1]. Авторами исследования [2] после детального анализа причин разрушения и специфической формы износа современных катодных устройств алюминиевых электролизеров было показано, что наиболее высокая степень локального износа наблюдается от края скоса настыли над блюмами, где отмечаются высокие значения плотности тока, а минимальная — в середине. При этом профиль износа подового блока имеет W-образную форму [1–4].

Поскольку углеродный материал катодных блоков не смачивается жидким алюминием, одним из вариантов уменьшения износа и увеличения срока службы алюминиевого электролизера является разработка смачиваемых алюминием защитных покрытий. Для защиты катодных блоков от эрозионного износа в мировой практике используются смачиваемые алюминием защитные покрытия на основе диборида титана (TiB_2), который характеризуется высокими электропроводными свойствами и высокой стойкостью к расплавам электролита и алюминия.

В работе [5] рассмотрено влияние содержания TiB_2 на стойкость композиционных материалов катодных блоков на основе TiB_2 –С к проникновению натрия при испытаниях на натриевое расширение в лабораторной электролизной ячейке (в течение 1.5 ч при 980°C, 0.5 А/см², криолитовое отношение КО = 4). Для получения композици-

онного материала были использованы следующие компоненты: порошок TiB_2 , средний размер частиц которого $d_{\text{ср}} = 10$ мкм (10–90 мас. %); электрокальцинированный антрацит с размером частиц менее 44 мкм (5–80 мас. %); связующее (5–10 мас. %); упрочняющая добавка (0.5 мас. %). Авторы также исследовали влияние массового содержания диборида титана на смачиваемость поверхности композиционного материала расплавленным алюминием. Показано, что стойкость к проникновению натрия и смачиваемость увеличиваются с увеличением массового содержания диборида титана, по мнению авторов наиболее оптимальными являются составы с содержанием TiB_2 более 70 мас. %.

Авторы работы [6] провели исследования по смачиваемости покрытий на основе TiB_2 жидким алюминием в криолитовых расплавах. Для защиты графитизированных катодных блоков были получены покрытия с различным содержанием диборида титана (15, 25, 50 и 70 мас. %), в качестве связующего в составе материала применялся каменноугольный пек. Показано, что контактный угол смачивания для покрытия уменьшается с увеличением содержания диборида титана. Отмечено, что свойства материалов, содержащих в составе 50 и 70 мас. % TiB_2 , практически не отличаются, после 120 мин эксперимента наблюдается смачивание практически по всей поверхности. Авторы отмечают низкую скорость растворения покрытий на основе TiB_2 при электролизе. В работе также сообщается об использовании в качестве добавки углеродной фибры в количестве 2.5 мас. % для уменьшения трещинообразования покрытий.

Авторы [7] исследовали смачиваемость композиционных материалов углерод/графит/ TiB_2 . Содержание компонентов в композиционном материале составляло (мас. %): TiB_2 – 20–50%; антрацит + графит – 35–55%; связующее (пек) – 25%. Авторы пришли к выводам, что смачиваемость поверхности может быть улучшена за счет уменьшения открытой пористости путем добавления TiB_2 до 50%, высокое содержание углеродосодержащих компонентов в композиционных материалах может привести к образованию Al_4C_3 на границе раздела Al-катод.

В работе [8] обсуждается влияние TiB_2 на сопротивление ползучести и другие механические свойства в отношении с микроструктурными изменениями, которые происходят по причине проникновения электролита и растрескивания графитизированных катодных блоков и композиционного материала графит- TiB_2 при высокотемпературном электролизе алюминия. Авторами исследования показано, что образцы композиционного материала графит- TiB_2 характеризуются лучшим сопротивлением ползучести по сравне-

нию с графитовым образцом. Диборид титана, который хорошо смачивается алюминием, создает на поверхности плотный защитный слой алюминия, который блокирует проникновение электролита. Отмечается также увеличение прочности после испытаний на ползучесть для образцов графит- TiB_2 .

Ранее авторами данной статьи был предложен способ защиты катодных блоков алюминиевых электролизеров, включающий определение участков максимального износа с построением профиля износа, а также предложены составы композиций на основе диборида титана и экологически безопасного связующего для получения защитного покрытия TiB_2 -С [9, 10]. Однако, несмотря на достигнутый требуемый уровень физико-механических свойств и смачиваемость алюминием, при увеличении толщины покрытия более 6 мм, материал характеризуется слабой адгезией к поверхности катодных блоков и склонностью к трещинообразованию, что значительно ограничивает промышленное применение. Еще одним существенным фактором, ограничивающим внедрение покрытий, является высокая стоимость TiB_2 . Введение в состав композиции покрытия углеродных наполнителей и частичная защита участков наибольшего износа позволяет решить обозначенные проблемы.

В данной работе представлены результаты исследований по разработке составов защитных покрытий на основе композиций из смеси порошка диборида титана и различных углеродных наполнителей, определено влияние содержания углеродных наполнителей на микроструктуру и физико-механические свойства покрытий, в том числе, на прочность адгезии к материалу катодного блока. Приводятся результаты промышленных испытаний для выбранного оптимального состава покрытий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных для получения защитных покрытий использовались следующие материалы:

1) порошки диборида титана (TiB_2 , ТУ 6-09-03-7-75), которые в тексте данной статьи условно обозначены ДТ-1 и ДТ-2;

2) углеродные наполнители: масса холоднонабивная низкоусадочная (МХНУ), ТУ 1914-027-13684336-2013 (ООО “Элб Новосибирск”), графитовый порошок (ГП) фракций 0–1 мм марки МУИ-99, ТУ № 1916-003-99264460-2010 (ООО “ЧОЭЗ”), углеродная фибра (УФ) “Monsterfiber C”, ТУ 23.99.14-067-38276489-2017 (ООО “Нанотехнологический центр композитов”);

3) огнеупорное водорастворимое экологически безопасное связующее (СВ), ТУ 5746-062-58042865-2011 (ОАО “Полипласт-УралСиб”), ко-

торое относится к малоопасным веществам — 4 класс опасности, коксовый остаток при обжиге при 950°C в течение 5 ч составляет 36,4%.

Для исследования фазового состава исходных порошков TiB_2 выполнялся рентгенофазовый анализ (РФА) на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD7000, Япония (CuK_α -излучение, монохроматор). Истертая в мелкодисперсный порошок проба прессовалась вручную в стандартную кювету из кварцевого стекла. Режим съемки: диапазон от 5° до 70° по шкале 2θ , шаг — 0,03°, скорость сканирования — 1,5 град/мин. Рентгенофазовый анализ был выполнен по программе ИПС РФА с использованием базы данных рентгенофазовых стандартов минералов PDF2 для идентификации фаз и количественного РФА по мультирефлексному методу “корундовых чисел”.

Гранулометрический состав порошков определялся с использованием лазерного прибора для измерения размера частиц Analysette 22 MicroTec plus Fritsch (Германия) согласно методике ISO13320:2020.

Для исследования морфологии поверхности, формы и размеров частиц исходных порошков TiB_2 , а также микроструктуры и элементного состава защитных покрытий применялись метод сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (СЭМ-ЭДА) на микроскопах JEOL JSM 6490-LV и JSM 7001F (Япония) с приставкой Oxford Inca Energy (Великобритания) для ЭДА. Для исследования микроструктуры вблизи поверхности раздела были подготовлены поперечные срезы образцов с использованием. Образцы шлифовались на бумаге из карбида кремния (до P1000) и очищались в спирте высокой чистоты, высушивались. Первичный визуальный контроль поверхности образцов проводился на оптическом микроскопе Nikon Eclipse LV 100.

Измерение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) образцов защитных покрытий проводилось с помощью индукционного dilatометра DIL402C фирмы Netzsch (Германия) с предварительной калибровкой прибора с использованием корундового стандарта фирмы Netzsch. Исследуемые образцы имели форму параллелепипеда с размерами $25 \times 3 \times 3$ мм³. Измерение ТКЛР проводили со скоростью 5 К/мин в интервале температур от 32,5 до 950°C в атмосфере аргона при продувке со скоростью 30 мл/мин. Были также проведены dilatометрические испытания необожженных образцов покрытий при нагреве до 950°C за 72 ч и охлаждении до 25°C.

При получении лабораторных образцов защитных покрытий использовался лабораторный миксер, весы Mettler Toledo, точностью 0,1 мг, испытательный пресс ИП-100 (максимальная нагрузка 100 кН), шкаф сушильный ШС-80-01 СПУ

и лабораторные электропечи ПВК 1.6—12 и ПВК 1.4—36.

Основные физико-механические свойства полученных покрытий определялись с использованием соответствующих стандартных методик: кажущаяся плотность и открытая пористость по ГОСТ Р ИСО 12985-2014 “Материалы углеродные для производства алюминия. Обожженные аноды и катодные блоки. Часть 2. Определение кажущейся плотности и открытой пористости гидростатическим методом”, предел прочности на сжатие по ГОСТ Р ИСО 18515-2014 “Материалы углеродные для производства алюминия. Катодные блоки и обожженные аноды. Определение предела прочности на сжатие”, удельное электросопротивление по ГОСТ 23776-79 “Изделия углеродные. Методы измерения удельного электрического сопротивления”, испытания на адгезию согласно ISO 4624:2002 “Определение адгезии методом отрыва”.

При проведении промышленных испытаний отбор проб на содержание Ti в металле производился в соответствии с методиками, действующими на предприятии АО “РУСАЛ Саяногорск”. Анализ проводился на оптико-эмиссионном спектрометре ARL3560, за результат измерений принималось среднее арифметическое значение нескольких единичных измерений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные порошки диборида титана

СЭМ-изображения и гранулометрический состав исходных порошков TiB_2 представлены на рис. 1 и 2.

По результатам исследований проб исходных порошков диборида титана установлено, что частицы порошка ДТ-1 имеют форму тонких пластин неправильной геометрии (рис. 1) и характеризуются развитой удельной поверхностью $S_{уд} = 1,2$ м²/г. В порошке отсутствуют крупные фракции, содержание мелких фракций (<10 мкм) составляет 100%. Средний размер частиц — 2,6 мкм.

Частицы порошка ДТ-2 имеют “легообразную” форму и характеризуются гладкой неразвитой поверхностью $S_{уд} = 0,1$ м²/г, присутствуют крупные агломераты частиц неправильной формы. В отличие от ДТ-1, порошок представлен частицами размером от 20 до 120 мкм, не содержит мелких фракций (<10 мкм), средний размер частиц составляет 53,2 мкм (рис. 2).

В табл. 1 представлены основные физические свойства исходных порошков диборида титана.

Для получения защитных покрытий была использована смесь порошков ДТ-1 и ДТ-2 в соотношении 1 : 1, при этом порошок ДТ-2 был предварительно отсеян для исключения крупных

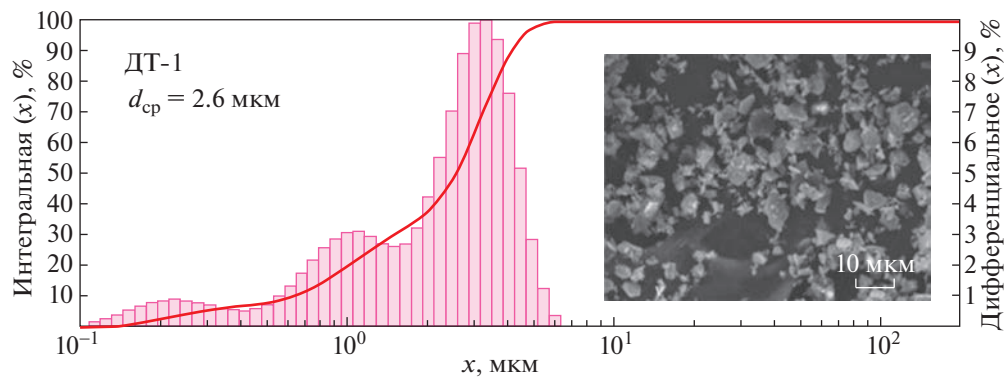


Рис. 1. Результаты гранулометрического анализа и СЭМ-фотография порошка ДТ-1.

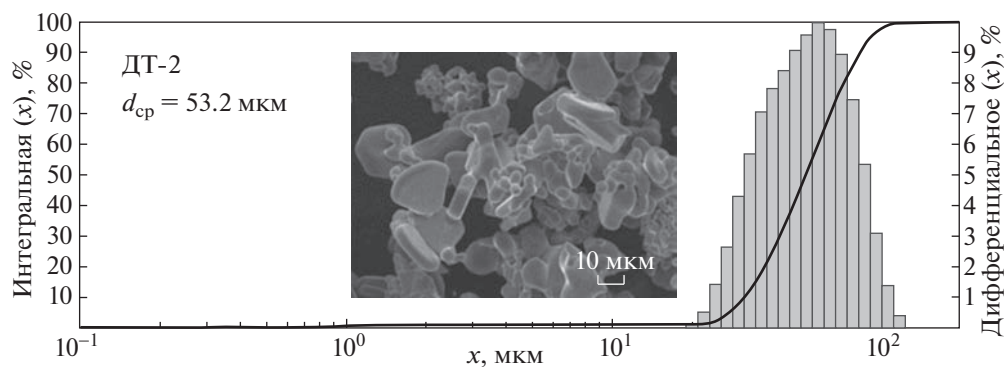


Рис. 2. Результаты гранулометрического анализа и СЭМ-фотография порошка ДТ-2.

фракций >50 мкм с целью получения полимодальной смеси частиц. Использование порошка с полимодальным распределением частиц по размерам способствует улучшению технологических свойств при подготовке композиции для получения защитного покрытия, а также повышению физико-механических свойств готового покрытия, а именно, уменьшению усадки и исключению трещинообразования [10]. Полученный порошок далее в тексте статьи обозначен ДТ.

Согласно результатам РФА, представленным на рис. 3, основной фазой анализируемого порошка ДТ является диборид титана – 95.6 мас. %, в порошке также присутствуют незначительные примеси В₁₃С₂ – 1.89 мас. %, и SiO₂ – 2.45 мас. %.

Наличие диоксида кремния обусловлено пробоподготовкой порошка в кювете из кварцевого стекла.

На рис. 4 представлены дифференциальная гистограмма и интегральная кривая распределения частиц по размерам для порошка ДТ.

Порошок ДТ, который использовался для получения защитных покрытий характеризуется полимодальным распределением частиц по размерам $d_{cp} = 4.8$ мкм.

Получение лабораторных образцов покрытий

Для получения лабораторных образцов защитных покрытий применялись три вида углеродных

Таблица 1. Физические свойства исходных порошков диборида титана

№	Порошок TiB ₂	Средний размер частиц d_{cp} , мкм	Насыпная плотность, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³	Спец. площадь поверхности S/V , см ² /см ³	Удельная поверхность, м ² /г*
1	ДТ-1	2.6	1.03	4.13	50088.30	1.2
2	ДТ-2	53.2	1.17	4.39	2330.94	0.1

* В пересчете через специфическую площадь поверхности и истинную плотность материалов.

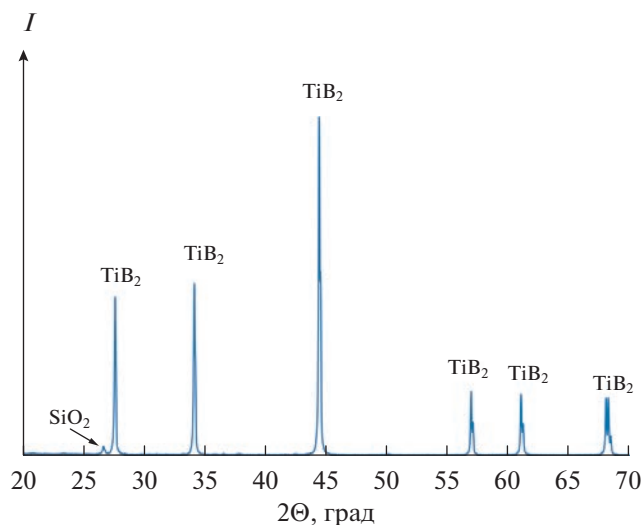


Рис. 3. Дифрактограмма порошка ДТ.

наполнителей: МХНУ, ГП и УФ. Содержание углеродных наполнителей МХНУ и ГП в защитных покрытиях варьировалось от 10 до 50 мас. %. Добавка УФ использовалась в количестве от 1 до 5 мас. %.

Предварительно подготавливался водный раствор связующего в соотношении 1 : 2 (1 часть сухого вещества на 2 части воды). Порошок диборида титана ДТ и углеродные наполнители (МХНУ, ГП, УФ) смешивали между собой в различном массовом соотношении до однородного распределения компонентов по объему. Далее к полученной смеси добавляли необходимое количество водного раствора связующего СВ, затем компоненты тщательно перемешивали миксером до получения однородной композиции по консистенции близкой к вязкой мастике. Полученную композицию наносили на углеродную подложку размерами 50 × 50 мм² методом налива с последующим выравниванием игольчатым валиком, да-

лее высушивали в течение 48 ч при комнатной температуре. После высыхания покрытие обжигалось под слоем углеродной засыпки без доступа кислорода с использованием следующего режима: нагрев с 20 до 950°C со скоростью $v = 0.32^\circ\text{C}/\text{мин}$, выдержка 5 ч при температуре 950°C, охлаждение со скоростью естественного охлаждения печи. В результате обжига в восстановительной среде предполагается формирование композиционного защитного покрытия $\text{TiB}_2\text{—C}$. Толщина покрытий составила 10 ± 1 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-механические свойства лабораторных образцов покрытий

В табл. 2 представлены основные физико-механические свойства лабораторных образцов покрытий на основе композиции TiB_2 , связующего СВ и различных углеродных наполнителей.

Как видно из табл. 2, при введении любого из используемых видов углеродных наполнителей значения плотности снижаются, а открытая пористость увеличивается по сравнению с базовым составом без наполнителей (Состав № 1, табл. 2), что приводит к уменьшению предела прочности на сжатие.

Необходимо отметить, что наиболее существенное снижение физико-механических свойств покрытий наблюдается при использовании в качестве углеродного наполнителя графитового порошка. Например, для состава № 11 (50% ГП) предел прочности $\sigma_{\text{в}}^{\text{сж}}$ уменьшается более, чем в два раза с 40 до 16 МПа. Данный факт объясняется тем, что при изготовлении покрытий с добавками ГП для получения необходимой консистенции требуется использование большего количества связующего, что приводит к высокой открытой пористости и снижению других физико-механических свойств.

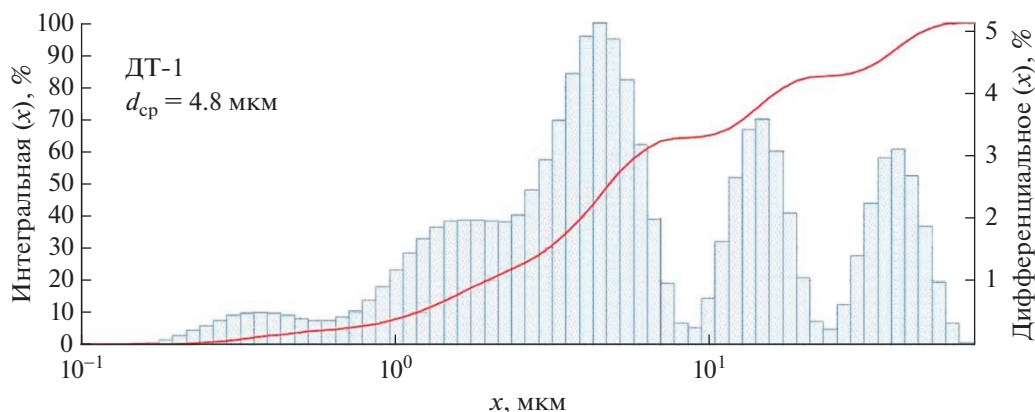


Рис. 4. Дифференциальная гистограмма и интегральная кривая распределения частиц по размерам для порошка ДТ.

Таблица 2. Основные физико-механические свойства лабораторных образцов покрытий на основе композиции TiB_2 , связующего СВ и различных углеродных наполнителей

№	Состав, мас. %	Кажущаяся плотность ρ , г/см ³	Открытая пористость Θ , %	Предел прочности на сжатие $\sigma_{\text{в}}^{\text{сж}}$, МПа
1	100TiB ₂ + 30СВ (базовый)	2.38 ± 0.2	18 ± 2	40 ± 3
Наполнитель масса холодноабивная низкоусадочная (МХНУ)				
2	90TiB ₂ + 10МХНУ + 25СВ	2.04 ± 0.1	15 ± 3	28 ± 1
3	80TiB ₂ + 20МХНУ + 25СВ	1.91 ± 0.2	19 ± 2	21 ± 1
4	70TiB ₂ + 30МХНУ + 23СВ	1.88 ± 0.1	20 ± 2	20 ± 2
5	60TiB ₂ + 40МХНУ + 22СВ	1.86 ± 0.3	21 ± 1	21 ± 1
6	50TiB ₂ + 50МХНУ + 22СВ	1.82 ± 0.3	20 ± 1	20 ± 3
Наполнитель графитовый порошок (ГП)				
7	90TiB ₂ + 10ГП + 29СВ	1.97 ± 0.2	22 ± 1	27 ± 2
8	80TiB ₂ + 20 ГП + 30СВ	1.78 ± 0.3	24 ± 2	18 ± 1
9	70TiB ₂ + 30 ГП + 32СВ	1.66 ± 0.1	23 ± 3	19 ± 3
10	60TiB ₂ + 40 ГП + 34СВ	1.60 ± 0.2	32 ± 2	17 ± 2
11	50TiB ₂ + 50 ГП + 35СВ	1.41 ± 0.1	34 ± 1	16 ± 1
Наполнитель углеродная фибра (УФ)				
12	99TiB ₂ + 1УФ + 31СВ	1.96 ± 0.1	24 ± 1	33 ± 1
13	98TiB ₂ + 2УФ + 33СВ	1.90 ± 0.3	22 ± 3	32 ± 2
14	97TiB ₂ + 3УФ + 36СВ	1.85 ± 0.1	27 ± 1	25 ± 3
15	96TiB ₂ + 4УФ + 40СВ	1.72 ± 0.2	26 ± 2	25 ± 1
16	95TiB ₂ + 5УФ + 45СВ	1.51 ± 0.1	30 ± 3	19 ± 2

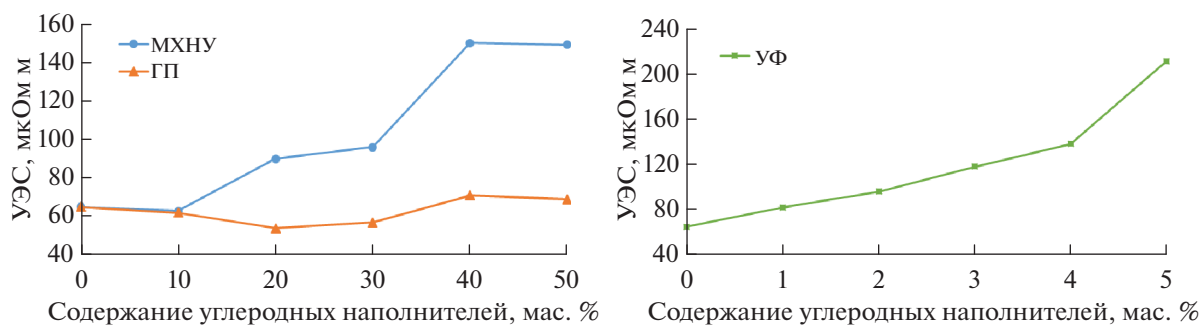
На рис. 5 представлены зависимости значений удельного электрического сопротивления (УЭС) от массового содержания углеродных наполнителей при комнатной температуре.

Из представленных графиков видно, что при введении наполнителя МХНУ значения УЭС увеличиваются с 62 до 150 мкОм м, добавка ГП не приводит к существенному повышению значений УЭС. С увеличением содержания углеродной фибры значения УЭС увеличиваются линейно.

Существенный рост значений УЭС наблюдается при введении 5 мас. % углеродной фибры.

Важно подчеркнуть, что значения УЭС для образцов покрытий с использованием углеродных наполнителей при температуре 950°C снижаются в 1.2–1.5 раза.

На рис. 6 представлены графики зависимости прочности адгезии защитного покрытия к материалу катодного блока при различном содержании углеродных наполнителей.

**Рис. 5.** Зависимости удельного электрического сопротивления от содержания углеродных наполнителей.

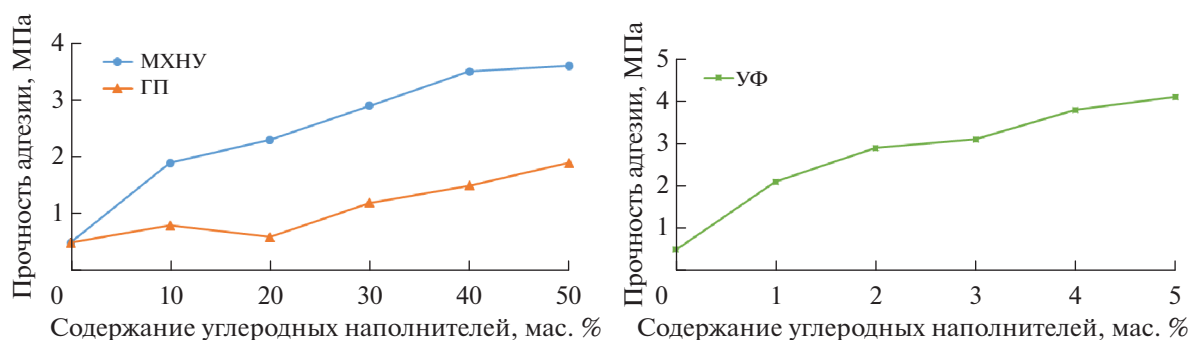


Рис. 6. Зависимость значений прочности адгезии от содержания углеродных наполнителей для покрытий толщиной 10 ± 1 мм.

Как видно из графиков, значения прочности адгезии покрытий к поверхности катодного блока растут с увеличением содержания углеродных наполнителей в составе покрытия. Для материала базового состава значение прочности адгезии не превышает 1 МПа, при введении МХНУ в количестве 50 мас. % значение $\sigma_{адг}$ увеличивается до 3.6 МПа, при использовании 50% ГП в составе композиции $\sigma_{адг}$ увеличивается до 1.9 МПа. При добавке 5 мас. % углеродной фибры прочность адгезии составляет $\sigma_{адг} = 4$ МПа.

Увеличение прочности адгезии при введении углеродных наполнителей объясняется уменьшением термических остаточных напряжений при охлаждении за счет уменьшения различий ТКЛР материала катодного блока и покрытия. Для базового состава покрытий (Состав № 1, табл. 2) ТКЛР составляет $7.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а для углеродного материала катодного блока $\alpha_{кб} = 5.32 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. При введении углеродных наполнителей, например, 40 мас. % МХНУ (Состав № 5, табл. 2), значение ТКЛР покрытия составляет $\alpha_{п} = 5.64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что также хорошо согласуется с уменьшением деформаций (расширения/усадки) при нагреве и охлаждении в диапазоне температур 20–950°C. Для состава с 40% МХНУ, деформация расширения 0.53%, усадка – 0.58%, в то время как для базового состава значения деформации составляют порядка 0.7%.

Микроструктура лабораторных образцов покрытий

На рис. 7 представлены СЭМ-изображения поперечных срезов лабораторных образцов защитных покрытий. Для базового состава $100\text{TiB}_2 + 30\text{CB}$ (без использования углеродных наполнителей) на поверхности раздела катодный блок/покрытие наблюдаются отслоения (рис. 7а), что хорошо согласуется с результатами определения прочности адгезии. При использовании любого из трех видов углеродных наполнителей, поверхность раз-

дела катодный блок/покрытие характеризуется однородностью, отсутствием трещин и отслоений (рис. 7б, 7г).

На рис. 8 приведены СЭМ-изображения типичной микроструктуры покрытий на основе композиции из порошка диборида титана, 40 мас. % МХНУ и 40 мас. % ГП, соответственно. Результаты ЭДА свидетельствуют о наличии С, Ti, В, как основных химических элементов композиционного материала. В некоторых спектрах идентифицируется незначительное содержание S (0.3–0.7 мас. %) и Na (0.3–1.6 мас. %), которые относятся к продуктам разложения связующего. Некоторые зерна идентифицируются соединением В, Ti, О, что хорошо согласуется с данными РФА, в результате которого было установлено наличие фазы TiBO_3 в количестве 1.5–3 мас. %. Согласно данным РФА основными фазами материалов, представленных на рис. 9, являются С (графит) и TiB_2 .

Таким образом, сопоставив результаты РФА и СЭМ-ЭДА, можно сделать вывод о том, что материалы с наполнителями МХНУ и ГП характеризуются хаотичным распределением крупных включений углерода (зерна МХНУ и ГП) в матрице TiB_2 -С.

При исследовании методами СЭМ-ЭДА поверхности покрытия с добавками углеродной фибры наблюдаются четыре основных типа спектров (рис. 9, табл. 3):

- 1) включения фибры, преимущественно содержащие углерод (94–100 ат. %);
- 2) зерна диборида титана, содержание Ti (25–35 ат. %) и В (50–75 ат. %);
- 3) зерна диборида титана с небольшим содержанием углерода (до 2–7 ат. %);
- 4) соединение, включающее химические элементы Ti, В, С, О (например, спектр 6, табл. 3).

Как было отмечено выше, увеличение содержания углеродных наполнителей в составе композиции приводит к увеличению открытой пористости и снижению уровня физико-механиче-

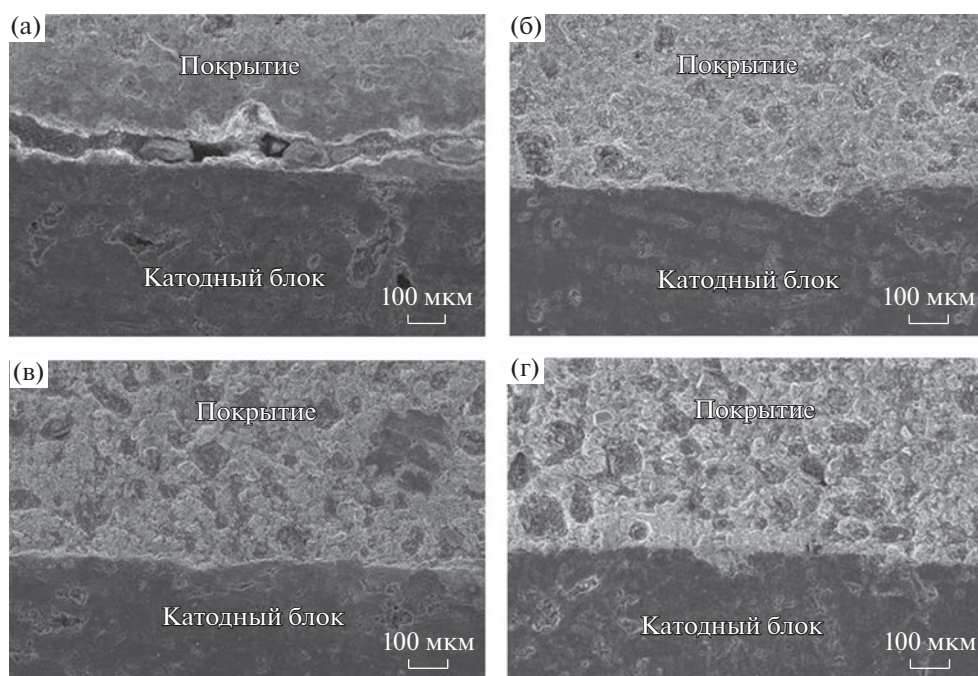


Рис. 7. СЭМ-фотографии поперечных срезов лабораторных образцов защитных покрытий вблизи поверхности раздела катодный блок/покрытие: (а) базовый состав; (б) 10% МХНУ; (в) 10% ГП; (г) 1% УФ.

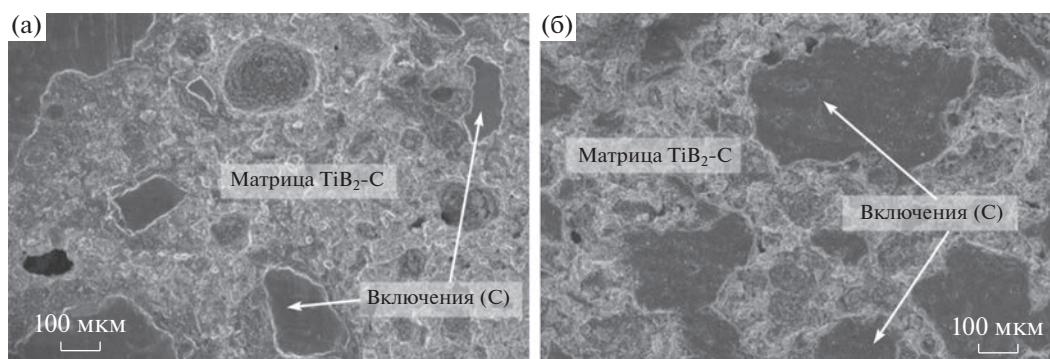


Рис. 8. Характерная микроструктура покрытий: (а) 40% МХНУ; (б) 40% ГП.

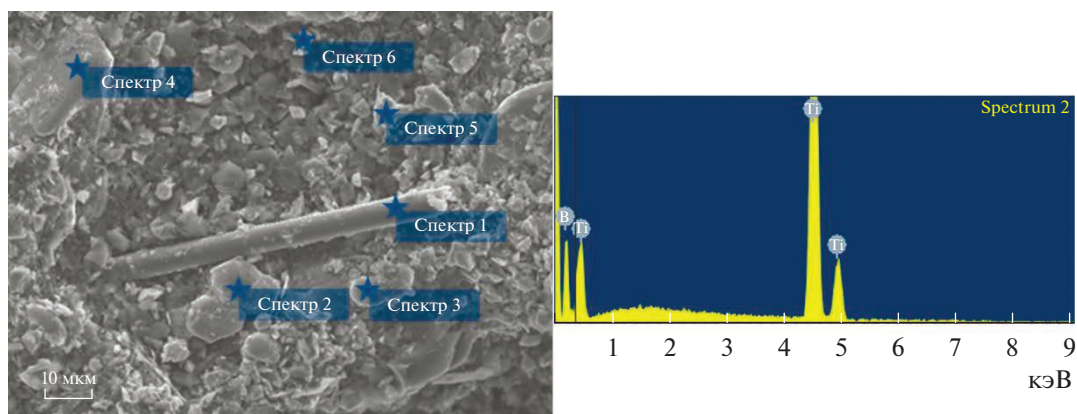


Рис. 9. Характерная микроструктура покрытия с добавкой 1 мас. % УФ и пример записи ЭДА-спектра.

ских свойств покрытий, что хорошо согласуется с исследованиями микроструктуры.

Наиболее существенное снижение свойств наблюдается при использовании в качестве углеродного наполнителя графитового порошка. Использование углеродной фибры в составе композиции покрытий, несмотря на высокие значения предела прочности на сжатие и прочности адгезии к поверхности катодного блока, с точки зрения промышленного нанесения покрытий не является перспективным. Это связано со сложностью равномерного распределения УФ на больших участках поверхности, немаловажным является также более высокая стоимость углеродной фибры. Поэтому наиболее оптимальным вариантом с точки зрения сочетания физико-механических свойств, технологических и экономических факторов является использование МХНУ в качестве углеродного наполнителя. При использовании добавок 40–50 мас. % МХНУ (Составы № 5–6, табл. 2, рис. 5, 6) физико-механические свойства лабораторных образцов покрытий существенно не отличаются, поэтому для испытаний на износ, смачиваемость и промышленных испытаний был выбран наиболее эффективный с экономической точки зрения состав $50\text{TiB}_2 + 50\text{МХНУ} + 22\text{СВ}$.

Износ и смачиваемость поверхности алюминием при электролизе

Испытания на износ для выбранного состава $50\text{TiB}_2 + 50\text{МХНУ}$ при использовании связующего СВ и пластифицированного пека производились в лабораторной ячейке, имитирующей процесс электролиза. Электролиз проводился при следующих параметрах: плотность тока – 0.8 А/см^2 ; скорость вращения – 60 об./мин; время электролиза – 5 ч; температура испытания – 950°C . Износ при электролизе с вращением проводился в натриевом электролите с $\text{КО} = 2.3$.

Внешний вид образца до и после испытаний на износ представлен на рис. 10.

Из рис. 10 видно, что поверхность образца покрытия хорошо смачивается алюминием, поэтому величина износа в лабораторных условиях не была определена количественно. Разработанное покрытие было рекомендовано для проведения промышленных испытаний.

Промышленные испытания

Промышленные испытания проводятся на высокоамперном алюминиевом электролизере с обожжёнными анодами РА-550 [11] на опытном участке АО «РУСАЛ Саяногорск». Защитное покрытие $50\text{TiB}_2 + 50\text{МХНУ} + 22\text{СВ}$ наносилось на участки подины локально в виде полос шириной

Таблица 3. Результаты ЭДА покрытия, содержащего 1% УФ

Номер точечного спектра	Содержание элементов ат. %			
	В	С	О	Ti
1	2.4	94.6	2.8	0.2
2	73.5	—	—	26.5
3	73.6	—	—	26.4
4	65.3	—	—	34.7
5	62.4	7.4	—	30.2
6	47.9	35.6	4.4	11.9

900 мм вдоль бортов электролизера с учетом профиля износа как показано на рис. 11.

Композицию покрытия наносили на поверхность катодных блоков методом налива с последующим выравниванием игольчатым валиком. Толщина покрытия составила $20 \pm 1 \text{ мм}$.

После нанесения композиция высушивалась в течение 48 ч в условиях производственного участка с последующим визуальным контролем, который подтвердил отсутствие трещин и непокрытых участков. Далее покрытие засыпалось тонким слоем графитового материала для исключения окисления покрытия в процессе обжига. Обжиг электролизера осуществлялся методом электрического нагрева, нештатных ситуаций во время обжига не было зафиксировано. Отклонений по токовой нагрузке по анодам и блумсам во время обжига также не происходило. Пуск электролизера проведен в штатном режиме. После пуска отслоений защитного покрытия не наблюдалось.

После пуска электролизера проводилась косвенная оценка износа защитного покрытия по содержанию примеси Ti в металле (рис. 12).



Рис. 10. Внешний вид образца: (а) до испытания на износ; (б) после испытания.

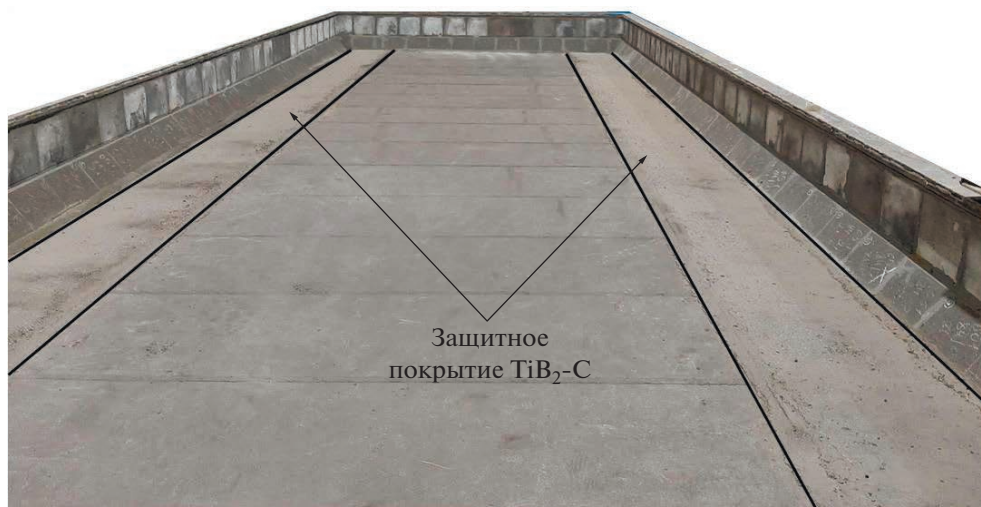


Рис. 11. Нанесенное защитное покрытие на подину электролизера.

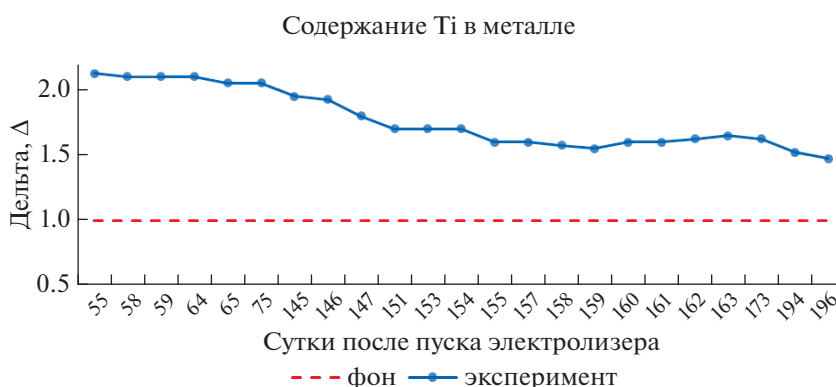


Рис. 12. Содержание титана в металле после пуска электролизера.

Для оценки содержания Ti в металле осуществлялся отбор проб с экспериментального электролизера и других электролизерах – свидетелях, данной серии.

Как видно из графика (рис. 12), содержание титана в течение 196 сут после пуска электролизера уменьшается практически линейно. После 55 сут с момента пуска экспериментального электролизера содержания Ti в металле более чем в 2 раза выше по сравнению с фоновым содержанием титана для электролизеров-свидетелей данной серии. После 196 сут эксплуатации опытного электролизера содержание титана уменьшается, но по-прежнему намного выше фонового содержания ($\Delta = 1.5$).

Таким образом, эксперимент косвенно показывает, что нанесенное покрытие характеризуется сопротивлением износу при электролизе и выполняет свою защитную функцию. В настоящее время испытания продолжаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью уменьшения износа катодных блоков и увеличения срока службы высокоамперных алюминиевых электролизеров с обожженными анодами были получены следующие результаты.

Разработаны составы защитных покрытий на основе диборида титана с различным содержанием углеродных наполнителей: массы холоднонабивной низкоусадочной и графитового порошка в количестве 10–50 мас. %; углеродной фибры в количестве 1–5 мас. %. Было отмечено, что покрытия с использованием ГП в качестве наполнителя показывают относительно низкий уровень физико-механических свойств по сравнению с МХНУ. Ухудшение свойств связано с большим расходом связующего, что приводит к увеличению открытой пористости материала покрытия после обжига и снижению физико-механических свойств. Использование углеродной фибры в составе композиции покрытий, несмотр-

ря на высокие значения предела прочности на сжатие и прочности адгезии к поверхности катодного блока, с точки зрения промышленного нанесения покрытий не является перспективным, что связано со сложностью равномерного распределения УФ на участках поверхности подины и более высокой стоимостью.

Было показано, что использование углеродных наполнителей в составе защитного покрытия позволяет решить проблему низкой адгезии к поверхности катодного блока для покрытий толщиной более 6 мм и повысить стойкость к трещинообразованию после обжига. При толщине лабораторных образцов покрытий 10 ± 1 мм значения прочности адгезии составили от 1.9 до 4 МПа в зависимости от типа наполнителя.

С точки зрения сочетания физико-механических свойств, технологических и экономических факторов в качестве наиболее оптимального варианта для нанесения на подину промышленного электролизера был выбран состав $50\text{TiB}_2 + 50\text{MXNU}$. Данный состав был рекомендован для испытаний в условиях опытного участка на АО «РУСАЛ Саяногорск». Для частичной защиты участков подины с учетом профиля износа было нанесено покрытие толщиной 20 ± 1 мм. Результаты мониторинга содержания титана в металле в течение 196 сут после пуска электролизера показывают эффективность использования покрытий для защиты катодных блоков от износа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *SØrlie M., Øye H.A.* Cathodes in Aluminum Electrolysis, Aluminum Verlag, 3rd edition, 2010. P. 662.
2. *Фещенко Р.Ю., Ерохина О.О.* // Инновация в науке: Сборник статей по материалам LXVI международной научно-практической конференции № 12(61). Часть II. Новосибирск: СиБАК. 2016. С. 66–73.
3. *Dreyfus J.-M., Lacroix S.* // Light Metals. 1999. P. 199–207.
4. *Reny P., Wilkening S.* // Light Metals. 2000. P. 399–404.
5. *Li J., Fang J., Li Q., Lai Y.* // J. Cent. S. Univ. Technol. 2004. V. 11. P. 400–404.
6. *Ibrahiem M.O., Foosnæs T., Øye H.A.* // Light Metals. – TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). 2006. P. 691–696.
7. *Xue J., Chen X., Gao Y., Zhu J.* // Light Metals. – TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). 2010. P. 383–386.
8. *Wang Z., Li H., Zhang C., Xue J., Liu X., Li X., He D.* // Ceramics International. 2021. V. 47. Issue 9. P. 12096–12103.
9. *Ogoreltceva N., Fedorova E., Puzanov I., Zavadyak A., Nagibin G., Kirillova I.* // Procedia Structural Integrity. 2020. V. 28. P. 1340–1346.
10. *Nagibin G.E., Fedorova E.N., Dobrosmyslov S.S., Kirillova I.A., Zavadyak A.V., Puzanov I.I.* Method for the protection of cathode blocks of aluminum electrolytic cells with calcined anodes: protective composition and coating. Patent RU 2724236C9, publ. 22.06.2020, Bull. № 25.
11. *Mann V., Zavadyak A., Puzanov I., Platonov V., Pingin V.* // Light Metals. 2018. P. 715–719.