

Д. Т. Н. В. В. Иванов¹, Д. Х. Н. П. В. Поляков¹, К. Т. Н. Г. Е. Нагибин¹,
К. Т. Н. Е. Н. Федорова^{1,2}, Н. В. Суходоева¹ (✉)

¹ ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

² СКТБ «Наука» ИВТ СО РАН, г. Красноярск, Россия

УДК 620.22-419.8:666.3]:66.063.5

О МИНИМАЛЬНОМ СОДЕРЖАНИИ TiB_2 В КАТОДНОМ КОМПОЗИТЕ, СМАЧИВАЕМОМ АЛЮМИНИЕМ

Обосновано минимальное содержание функционального компонента (диборида титана TiB_2) в катодном огнеупорном материале, которое обеспечивает его смачивание жидким алюминием. Установлено, что полное смачивание катода алюминием наблюдается при некотором минимальном содержании TiB_2 в порошковом композите (16–18 об. %), когда формируется, по теории протекания, «бесконечный кластер» — связанная перколяционная сетка из частиц диборида титана. Объем смачиваемого композита, содержащий фиксированное количество (например, 1 кг) TiB_2 , не зависит от его фазового состава и пористости, но определяется объемным содержанием диборида. Оптимальным следует считать содержание TiB_2 в интервале 18–20 об. %, которое создает надежное сплошное смачивание композиционной поверхности.

Ключевые слова: электролиз алюминия, смачиваемый катодный материал (СКМ), композиционный материал, диборид титана, «бесконечный кластер» (БК), перколяция.

ВВЕДЕНИЕ

Фундаментальной проблемой в области электролиза алюминия является создание огнеупорного материала для катода, смачиваемого алюминием. Такой катод полезен в действующих электролизерах для повышения срока их службы и улучшения экономических показателей и необходим в перспективных энергосберегающих технологиях, использующих дренажные ванны или ванны с вертикальными электродами [1, 2]. Идея смачиваемого катода начала разрабатываться в 80-х годах прошлого века, запатентовано множество технических решений, но до сих пор результаты исследований и опытно-промышленных испытаний, проводимых ведущими научными лабораториями в этой области и компаниями — производителями алюминия, серьезного вложения в жизнь не получили. Это вызвано как сложностью задачи создания стабильного материала, длительно сохраняющего функциональные свойства, так и экономическими причинами — материал оказывается слишком дорогим. В основе решения задачи лежит необходимость создания физико-химической базы для прогнозирования его состава, свойств и технологии. Смачиваемый катодный материал (СКМ) должен иметь соответствующие применению характеристики, быть экономически целесообразным при многотоннажном промыш-

ленным применении, технологичным, состоять из доступных компонентов.

Общепризнано, что в качестве функционального компонента, обеспечивающего смачивание СКМ, наиболее приемлемым является TiB_2 , сочетающий высокую адгезию и смачиваемость при краевом угле ниже 90 град, а также высокую химическую стойкость под воздействием перегретых расплавов алюминия и фторидного электролита, окислительной газовой среды. Использование TiB_2 в виде плотной керамики ограничивается высокой стоимостью исходного порошка и энергоемкостью технологий изготовления монолитных изделий. Плотная керамика к тому же обладает серьезным недостатком в данном применении — низкой стойкостью к термодарам.

Концептуальными для материаловедения СКМ являются задачи снижения содержания диборида за счет введения в состав более дешевых наполнителей, упрощения технологии их производства, повышения их термостойкости. Исследования ведутся в основном в направлении разработки гетерофазных неспекаемых порошковых композитов, изготавливаемых по энергосберегающей технологии связывания фазовых компонентов в «искусственный камень» при относительно низких температурах, порядка рабочей температуры катода, за счет введения связок. В качестве приемлемых наполнителей с точки зрения химической стойкости к жидкому алюминию и низкой стоимости обычно рассматриваются Al_2O_3 и углерод, которые к тому же при определенных условиях участвуют в процессах формирования прочного монолитно-



Н. В. Суходоева
E-mail: suhodoevanadezda@gmail.com

го тела как вещества-связки [3–9]. Связующие твердеют при низких температурах, обеспечивая прочность заготовок как низкотемпературные связки-клеи, и в то же время действуют как высокотемпературный цемент.

Очевидно, что количественное содержание каждого фазового компонента в композиционном СКМ общего состава $TiB_2/Al_2O_3/C$, а также их взаимное соотношение влияют на смачиваемость жидким алюминием, электропроводность, прочность, химическую стойкость, скорость изнашивания. Суммарное значение конкретного свойства такого материала определяется совокупностью соответствующих свойств отдельных фаз и зависит от множества факторов: фазового и дисперсионного составов, количественного соотношения компонентов, характера межфазного взаимодействия структурных единиц и др. Из-за комплексного воздействия многочисленных факторов свойства композиционного материала сложно прогнозировать. Смачиваемость композита — одно из таких слабо обоснованных свойств.

О СМАЧИВАНИИ СКМ

В целом проблема смачивания пористых композиционных твердых поверхностей полностью не решена, хотя имеется большое количество публикаций по смачиванию пористых, шероховатых, химически неоднородных поверхностей, в том числе теоретического плана, на модельных системах и биологических объектах. Размеры неоднородностей на биообъектах лежат, как правило, в наноразмерной области, поэтому эти результаты трудно применить к практическим проблемам смачивания микрон неоднородных поверхностей. В исследованиях по инертным катодам такая информация, а также ясные и обоснованные суждения по вопросу смачивания отсутствуют. Поэтому решение данной проблемы представляет фундаментальный интерес с точки зрения теории смачивания композиционных твердых поверхностей и в то же время имеет практическое значение для выбора оптимального содержания дорогостоящего TiB_2 в СКМ, т. е. обоснованной экономии и снижения себестоимости катодного материала.

Наш опыт лабораторных электрохимических испытаний образцов СКМ свидетельствует, что надежное и сплошное смачивание поверхности катода выделяющимся на нем алюминием наблюдается при некотором минимальном содержании порошка TiB_2 в материале — обычно от 30 до 40 мас. % при общей пористости композита порядка 25–35 %. Такие цифры приводят и другие авторы (например, в отношении композитов TiB_2/C) [4, 10]: предпочтительный минимум содержания TiB_2 составляет 35 мас. %, хотя

смачивание может достигаться и при несколько меньших значениях.

Проанализируем несколько реальных составов СКМ из фазовых компонентов TiB_2 , Al_2O_3 и C для сравнения объемной доли диборида. Оцененные величины объемного процентного содержания порошка TiB_2 в СКМ для нескольких значений общей пористости θ материала (5, 20 и 35 %) приведены в таблице. При расчетах теоретическую плотность d_T беспористого композита заданного состава вычисляли в предположении аддитивного вклада фазовых компонентов по известному соотношению

$$d_T = \frac{100}{a_1/d_1 + a_2/d_2 + a_3/d_3}, \quad (1)$$

где d_i — истинные плотности отдельных фазовых компонентов, г/см³; a_i — содержание этих компонентов в материале, мас. %. В расчетах приняты значения истинной плотности 4,5, 3,9 и 2,2 г/см³ соответственно для TiB_2 , Al_2O_3 и C.

Образцы катодов из материалов составов № 1, 3 и 4 пористостью около 35 % испытывали в лабораторном электролизере, показав удовлетворительное (№ 1) и хорошее, сплошное (№ 3, 4) смачивание поверхности алюминием. При содержании TiB_2 в подобных композитах менее 30 мас. % в лучшем случае наблюдалось несплошное, «островковое» смачивание катодной поверхности.

Как показывают опыт и данные, приведенные в таблице, содержание порошка TiB_2 во всех составах, проявивших функциональное соответствие, лежит несколько выше 15 об. %. Это значение соотносится с величиной порога протекания в теории перколяции и приводит к мысли о связи между существованием перколяционного кластера и смачиваемостью поверхности композиционного твердого тела, в котором способностью к смачиванию контактной жидкостью обладает лишь один фазовый компонент. В данном случае диборид титана.

Композит общего состава $TiB_2/Al_2O_3/C$ состоит из фазовых компонентов, резко различающихся по свойствам. Описание обобщенной

Объемное содержание фазы TiB_2 и удельный объем композита

№ состава	Состав СКМ, мас. %	θ , %	Содержание TiB_2 , об. %	Объем СКМ на 1 кг TiB_2 , дм ³
1	30TiB ₂ –50Al ₂ O ₃ –20C	35	15,4	1,45
2	35TiB ₂ –50Al ₂ O ₃ –15C	35	19,0	1,17
3	40TiB ₂ –50Al ₂ O ₃ –10C	35	22,0	1,00
4	40TiB ₂ –60C	35	16,0	1,39
5	45TiB ₂ –55C	35	18,6	1,20
6	40TiB ₂ –50Al ₂ O ₃ –10C	20	27,4	0,81
7	35TiB ₂ –50Al ₂ O ₃ –15C	20	23,0	0,97
8	30TiB ₂ –50Al ₂ O ₃ –20C	20	18,9	1,18
9	40TiB ₂ –50Al ₂ O ₃ –10C	5	32,5	0,68
10	40TiB ₂ –60C	5	23,3	0,95
11	35TiB ₂ –65C	5	19,8	1,12

(или эффективной) проводимости этого типа композитов, являющихся пространственно-неоднородными средами со случайным распределением сильно неоднородных фазовых составляющих, базируется на теории протекания [11, 12]: при некотором критическом пороговом значении объемной доли X_c проводящего компонента его разрозненные включения смыкаются, возникает проводящий «бесконечный кластер» (БК) и проводимость системы скачком увеличивается. В окрестности перехода проводимость системы претерпевает резкое изменение, подобно изменению характеристик веществ при фазовых переходах. То есть существует критическая концентрация проводящей фазы (порог протекания), ниже которой нет «бесконечного кластера» и проводящие включения, частично объединенные в «изолированные кластеры», разделены прослойками плохо проводящих фаз. В этой области рост содержания проводящей фазы слабо влияет на проводимость материала, несколько повышая ее. При содержании X проводящей фазы выше порога протекания $X_c < X < 0,5$ и малой проводимости второго компонента эффективная проводимость материала $\tilde{\omega}$ также возрастает незначительно в соответствии с выражением

$$\tilde{\omega}/\tilde{\omega}_0 = \alpha (X - X_c)^k, \quad (2)$$

где $\tilde{\omega}_0$ — проводимость высокопроводящей фазы; α и k — константы. Теория дает также величину критического значения объемной доли $X_c = 0,15 \pm 0,03$, или (15 ± 3) об. %, и $k = 1,8 \pm 0,2$. Сравнение экспериментальных результатов по различным системам [13] дало наиболее вероятные значения: $X_c = 0,16 \pm 0,01$, $k = 1,6$, $\alpha = 1 \div 1,6$. Экспериментально наблюдаемая величина объемной доли $X_c = 0,16 \pm 0,01$ — стандартное значение для трехмерных задач теории протекания [14].

Аналогичные проблемы стоят в области проводящих композитов на основе полимерных матриц [15]. Хотя подход к решению задачи проводимости в таких системах несколько другой и предсказание пороговой объемной доли проводящего компонента базируется на решеточных моделях распределения его частиц, расчетная величина X_c совпадает с приведенной выше: $X_c = 0,146 \div 0,167$. Таким образом, содержание фазового компонента, обеспечивающего образование БК в беспористом композите, лежит в интервале 15–17 об. %. При этом пористость в расчетах объемных долей должна рассматриваться как отдельная фаза.

На основании изложенного можно обоснованно ожидать, что содержание более 15 об. % порошка TiB_2 в СКМ приводит к образованию БК из диборидных частиц в материале. В связи с этим представляется достаточно очевидной взаимосвязь явления смачивания поверхности компози-

та и полного ее покрытия алюминием с наличием связанной перколяционной сетки из частиц функционального компонента TiB_2 в объеме. Из таблицы видно, что при обычном уровне пористости θ порядка 35 % надежное формирование БК из частиц TiB_2 происходит при содержании TiB_2 в интервале 35–45 мас. % (или 16–18 об. %) в зависимости от фазового состава. Снижение пористости материала (например, путем дополнительных пропиток смолами или пеками с последующим обжигом) дает возможность снизить содержание диборида в СКМ, удерживая при этом необходимый уровень его объемного содержания.

Следует обратить внимание на условность применения терминов «полное», «сплошное» смачивание химически неоднородной композиционной поверхности. В двухфазном композите поверхность состоит из участков смачиваемой фазы 1 (с достаточно высокой адгезией к жидкости), несмачиваемой фазы 2 (с низкой адгезией) и некоторой доли s_p выходящих на поверхность пор. Смачивания участков фазы 2, по-видимому, не происходит, но при некоторой определенной доле s_1 фазы 1 наблюдается перекрытие несмачиваемых участков (их доля s_2) жидкостью с выполнением общего требования понижения свободной энергии системы в этом процессе:

$$s_1\sigma_{13} + s_2\sigma_{23} < s_1\sigma_{13} + s_2\sigma_2,$$

где σ_{13} , σ_{23} и σ_2 — соответственно межфазная энергия фазы 1 (жидкость), фазы 2 (жидкость) и поверхностная энергия фазы 2. В этой записи считаем, что $s_1 + s_2 + s_p = 1$, а занимаемая порами площадь остается свободной и энергия $s_p\sigma_2$ одинакова в обеих частях неравенства.

Выше отмечалось, что $X_c = 0,16$ — стандартное значение для трехмерных задач теории протекания. Но для двумерных задач порог протекания значительно больше: $X_c = 0,5$, что означает несвязность включений проводящей фазы в сечении перколяционного кластера. В качестве объяснения взаимосвязи смачиваемости поверхности с образованием объемного БК при $X_c = 0,16$ может, по-видимому, служить следующее соображение: реальная рабочая поверхность композитного катода имеет весьма грубую шероховатость, существенно превышающую размер фазовых включений, и поэтому ее следует рассматривать как трехмерное явление. Кроме того, задача о смачивании здесь в какой-то мере подобна задаче зернограничного смачивания в поликристаллических материалах (см., например, [16]), так что жидкий алюминий проникает в объем по структуре БК.

УДЕЛЬНЫЙ ОБЪЕМ СКМ

По-видимому, весьма информативным показателем, в том числе и как полезная экономическая характеристика, является объем смачиваемого катодного композита, содержащий некоторое

фиксированное количество (например, 1 кг) TiB_2 , т. е. удельный объем W . В таблице приведены рассчитанные значения удельного объема, которые, как видно, не зависят ни от фазового состава, ни от пористости, но закономерно связаны с объемным содержанием X диборида. Данные таблицы показаны на рисунке в виде графика зависимости удельного объема СКМ от объемного содержания TiB_2 .

Сопоставление выражений для удельного объема композита в целом W и объемного содержания ключевого фазового компонента X , имеющего плотность d , показывает, что величины W и X связаны простым соотношением

$$W = \frac{100}{d} \cdot \frac{1}{X}, \quad (3)$$

или для композита с диборидом титана ($d_{\text{TiB}_2} = 4,5 \text{ г/см}^3$)

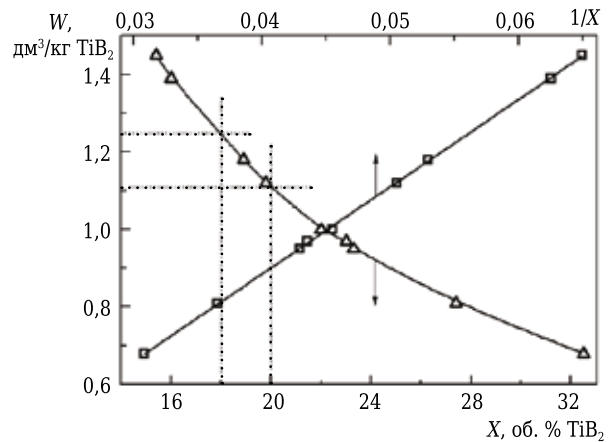
$$W = 22,2 \cdot \frac{1}{X}, \quad (4)$$

что и подтверждает линейность графика W – X , перестроенного в координатах W – $1/X$ (см. рисунок).

Беспористая керамика TiB_2 ($X = 100 \%$), как видно, имеет удельный объем $W = 0,222 \text{ дм}^3/\text{кг}$. Если считать оптимальным содержание TiB_2 в интервале 18–20 об. %, которое обеспечивает как образование бесконечного диборидного кластера, так и надежное, сплошное смачивание катодной поверхности, то 1 кг порошка TiB_2 позволяет изготовить 1,1–1,2 дм^3 СКМ независимо от общей пористости готового композита и типа наполнителей. Эти интервалы выделены на рисунке пунктирными линиями. График позволяет рассчитать массовое содержание TiB_2 и непосредственно оценить потребность в порошке TiB_2 , зная входные данные по фазовому составу конкретного композита, его пористости и требуемой толщине смачиваемого покрытия.

Приведенные данные по смачиванию получены на материалах с порошком TiB_2 дисперсностью менее 44 мкм. Принципиально возможно снижение содержания диборида в СКМ с сохранением смачиваемости и проводимости по БК путем использования значительно более мелких порошков TiB_2 . В этом случае можно ожидать достижимой величины $X_c \approx 0,08 \div 0,1$ [15, 17, 18], что, соответственно, снизит минимально необходимое массовое содержание TiB_2 в данной системе и значительно повысит удельный объем. При содержании мелкого порошка TiB_2 9 об. % уравнение (4) приводит к удельному объему около 2,5 $\text{дм}^3/\text{кг}$ TiB_2 . В этом случае необходимо использовать субмикронные порошки, которые, однако, обладают повышенной склонностью к окислительной и иной химической деградации.

В общем случае при изменении не только размеров частиц, но и их формы и распреде-



Зависимость удельного объема СКМ W от объемного содержания TiB_2 X

ления по размерам порог перколяции может принимать значения от $X_c \approx 0,01$ [19]. Однако получение таких порошков в промышленных масштабах вряд ли оказалось бы экономически целесообразным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смачиваемые алюминием катодные порошковые композиционные материалы TiB_2/C , $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$, включающие функциональный компонент TiB_2 и удешевляющие наполнители (оксид алюминия и/или углерод) — фазовые компоненты, участвующие также в процессах связывания, имеют свойство смачиваться, начиная с некоторого минимального содержания TiB_2 . Сплошное смачивание катода наблюдается при содержании порошка TiB_2 16–18 об. %, обеспечивающем в терминах теории протекания формирования «бесконечного кластера» — связанной перколяционной сетки из частиц диборида.

Полезный показатель для экономической характеристики СКМ — объем смачиваемого материала, содержащий некоторое фиксированное количество (например, 1 кг) TiB_2 , который не зависит от фазового состава, пористости и определяется только объемным содержанием TiB_2 . При оптимальном содержании TiB_2 18–20 об. %, которое обеспечивает надежное, сплошное смачивание катода, 1 кг порошка TiB_2 позволяет изготовить 1,1–1,2 дм^3 СКМ независимо от общей пористости готового композита и типа инертных наполнителей.

Работа выполнена в рамках договора с Минобрнауки России № 02.G25.31.018 (проект «Разработка сверхмощной, энергоэффективной технологии получения алюминия РА-550»).

Библиографический список

1. Li, J. Research progress in TiB_2 wettable cathode for aluminum reduction / J. Li, X.-j. Lu, Y.-q. Lai [et al.] // JOM. — 2008. — № 8. — P. 32–37.

2. **Keniry, J.** The economics of inert anodes and wettable cathodes for aluminum reduction cells / *J. Keniry* // JOM. — 2001. — № 5. — С. 43–47.
3. **Øye, H. A.** Properties of colloidal alumina bonded TiB₂ coating on carbon cathode Materials / *H. A. Øye, V. de Nora, J.-J. Duruz, G. Johnston* // Light Metals. — 1997. — Р. 279–286.
4. **Пат. 4466996 US, МПК В 05 D 5/12, С 25 С 3/06, С 25В 11/12.** Aluminum cell cathode coating method / *Boxall L. G., Buchta W. M., Cooke A. V., Nagle D. C., Townsend D. W.*; заявл. 22.07.82; опубл. 21.08.84.
5. **Пат. 5753163 US, МПК В 28 В 1/26.** Production of bodies of refractory borides / *Sekhar J. A., Duruz J. J., de Nora V.*; заявл. 28.08.95; опубл. 19.05.98.
6. **Ibrahiem, M. O.** Properties of pitch and furan-based TiB₂-C cathodes / *M. O. Ibrahiem, T. Foosnes, H. A. Øye* // Light Metals. — 2008. — Р. 1013–1018.
7. **Иванов, В. В.** Неорганическое вяжущее для материала смачиваемого катода алюминиевого электролизера / *В. В. Иванов, А. В. Голоунин, В. М. Денисов* [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 4/5. — С. 17–24.
8. **Ivanov, V. V.** Thermolysis of acidic aluminum chloride solution and its products / *V. V. Ivanov, S. D. Kirik, A. A. Shubin* [et al.] // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39. — Р. 3843–3848.
9. **Пат. 2518032 RU, С 25 С 3/06.** Композиция для материала смачиваемого покрытия катода алюминиевого электролизера / *Иванов В. В., Черноусов А. А., Блохина И. А.*; заявл. 10.01.13; опубл. 10.06.14, Бюл. № 16.
10. **Cooke, A. V.** Carbon/TiB₂ composite for aluminum reduction cells / *A. V. Cooke, L. G. Boxall, D. C. Nagle, W. M. Buchta* // Etd. Abstr. Program Bienn Conf. Carbon. — 1985. — № 11. — Р. 456, 457.
11. **Шкловский, Б. И.** Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред / *Б. И. Шкловский,*

- А. Л. Эфрос* // Успехи физ. наук. — 1975. — Т. 117, № 3. — С. 401–434.
12. **Дульнев, Г. Н.** Процессы переноса в неоднородных средах / *Г. Н. Дульнев, В. В. Новиков*. — Л.: Энергоатомиздат, 1991. — 247 с.
13. **Дульнев, Г. Н.** Проводимость неоднородных систем / *Г. Н. Дульнев, В. В. Новиков* // Инж.-физ. журн. — 1979. — Т. 36, № 5. — С. 901–909.
14. **Иудин, Д. И.** Фракталы: от простого к сложному / *Д. И. Иудин, Е. В. Копосов*. — Н. Новгород.: ННГАСу, 2012. — 200 с.
15. **Ruschau, G. R.** Critical volume fractions in conductive composites / *G. R. Ruschau, R. E. Newnham* // J. Compos. Mater. — 1992. — Vol. 26, № 18. — Р. 2727–2735.
16. **Волович, П. М.** Перколяционные модели смачивания границ зерен в поликристаллических материалах / *П. М. Волович, Л. Барралье, З. Н. Скворцова, В. Ю. Траскин* // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). — 2008. — Т. LII, № 1. — С. 13–20.
17. **Заричняк, Ю. П.** Размерные эффекты в процессах перколяции / *Ю. П. Заричняк, С. С. Орданьян, А. Н. Соколов, Е. К. Степаненко* // Порошк. металлургия. — 1986. — № 7. — С. 64–71.
18. **Дульнев, Г. Н.** Влияние размеров частиц на критическое значение концентрации проводящей фазы в порошковых материалах / *Г. Н. Дульнев, В. И. Маларев, В. В. Новиков* // Порошк. металлургия. — 1992. — № 1. — С. 65–69.
19. **Nan, C.-W.** Physics of inhomogeneous inorganic materials / *C.-W. Nan* // Progress in material science. — 1993. — Vol. 37. — Р. 1–116. ■

Получено 11.04.17

© В. В. Иванов, П. В. Поляков, Г. Е. Нагибин,
Е. Н. Федорова, Н. В. Суходоева, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICR — Международный коллоквиум по огнеупорам

18–19 октября 2017 г.

г. Аахен, Германия

Темы:

- Сырье
- Технология переработки
- Энергия
- Логистика
- Огнеупоры службы футеровки
- Защита окружающей среды
- Ответственность производителя
- Управление качеством



WWW.ic-refractories.eu