

А. А. Бочегов¹ (✉), к. т. н. А. В. Ермаков¹, к. т. н. С. В. Никифоров²,
к. ф.-м. н. И. В. Вандышева³

¹ ЗАО «Уральские инновационные технологии», г. Екатеринбург, Россия

² ООО «Драгоценные металлы Урала», г. Екатеринбург, Россия

³ ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.11:[621.793.7:533.9

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОРУНДОВЫХ ОБЪЕМНЫХ ИЗДЕЛИЙ С КАНАЛЬНОЙ ПОРИСТОСТЬЮ

Представлены опыт и результаты применения технологии плазменного напыления объемных керамических изделий для получения проницаемых диафрагм с канальной пористостью.

Ключевые слова: рафинирование металлов, электрохимические процессы, корундовая плазма-керамика, технологии плазменного напыления, пористые керамические диафрагмы, канальная пористость.

Одним из основных направлений совершенствования процессов получения и рафинирования металлов электролизом ионных расплавов является оптимизация технологических процессов и конструкций электролизеров для минимизации суммарных затрат, уменьшение энергоёмкости производства, получение металла заданной степени чистоты. Применение электролизера с пористой керамической диафрагмой, пропитанной соевым электролитом, по мнению разработчика процесса — ИВТЭ УрО РАН, позволит на порядок снизить удельный расход электроэнергии при значительной экономии дорогостоящего электролита.

При разработке конструкции диафрагмы материалом для ее изготовления была выбрана корундовая керамика, как наиболее устойчивая в расплавах щелочных и щелочно-земельных хлоридов [1, 2], обладающая хорошими диэлектрическими свойствами, высокой жаропрочностью и жаростойкостью [3, 4]. Диафрагма должна иметь форму высокого тигля с дном и верхней частью стенки из плотной керамики, средняя часть — пористая. Открытая пористость средней части около 30 %. Пористость преимущественно канальная, с переменным сечением каналов, средним диаметром пор мембранного слоя 6–10 мкм и удельной водопроницаемостью (без избыточного давления) 0,1–0,2 г/(см²·мин).

Основные электрохимические процессы осуществляются внутри заполненного электролитом тонкого (100–150 мкм) мембранного слоя

керамической диафрагмы, отличающегося минимальными размерами канальной пористости. Остальная толщина стенки диафрагмы с расширяющимися каналами обеспечивает запас электролита и необходимую конструктивную прочность.

Расплавленный электролит контактирует с воздухом только выше уровня расплавов, поэтому испарение солей сводится к минимуму. Малое межэлектродное расстояние при возможности повысить плотность тока резко снижает энергоёмкость процесса и количество выделяемого тепла (рис. 1).

Изучив возможности различных вариантов традиционных технологий получения пористой керамики: пенообразования, выгорающих добавок, газовыделения, прессования узкофракционных порошков со связкой и т. д. применительно к поставленной задаче, остановились на технологии плазменного напыления, как наиболее зна-

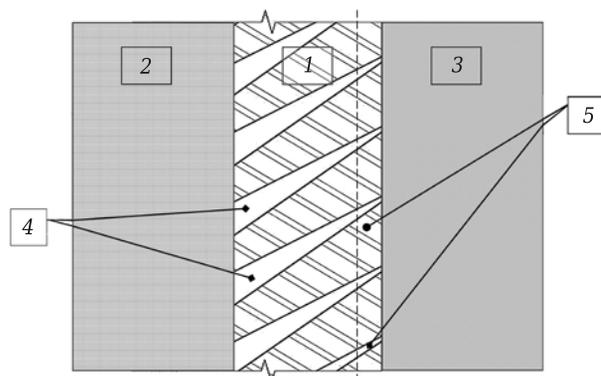


Рис. 1. Схема размещения пористой диафрагмы в межэлектродном пространстве: 1 — пористая проницаемая керамическая диафрагма с мембранным слоем 5; 2 — жидкометаллический анод, расплав рафинируемого металла; 3 — жидкометаллический катод, очищенный расплав после рафинирования; 4 — каналы диафрагмы, заполненные электролитом



А. А. Бочегов

E-mail: aleksandr.bochegov@pm-ural.com

комой и применяемой на предприятии для изготовления керамических объемных изделий [5].

Классическая [6] технология изготовления керамического объемного изделия методом плазменного напыления состоит из ряда следующих технологических операций:

1. На оправку (модель) из стали 3–20, точно повторяющую внутреннюю форму изделия, наносится разделительный слой необходимой толщины, препятствующий прилипанию напыляемой керамики к оправке.

2. На оправку, покрытую разделительным слоем, напыляются слои керамического материала (корундового порошка). Послойное напыление проводится до тех пор, пока толщина стенки изготавливаемого изделия не достигнет нужной величины.

3. После набора необходимой толщины стенки изделия процесс напыления прекращают, изделие на оправке остужают сжатым воздухом до температуры не выше 100 °С, оправку с изделием опускают в ванну с водой, где разделительный слой растворяется, изделие снимают с оправки. Оправку можно использовать многократно.

Богатый практический опыт изготовления объемных керамических изделий методом плазменного напыления показал, что элементы изделий, напыляемые под острыми углами, имеют рыхлую, пористую структуру. Установлено, что, изменяя угол напыления (угол под которым струя напыляемого материала встречается с поверхностью подложки), можно изменять открытую пористость и проницаемость в широких пределах. Усредненные результаты серии экспериментов приведены в табл. 1.

В качестве образцов использовали диафрагмы с внутренним диаметром 60 и высотой 140 мм. Открытую пористость и кажущуюся плотность материала определяли стандартными методами разрушающего контроля — гидростатическим взвешиванием и намочением в керосине [7], удельную проницаемость определяли согласно разработанной методике, не нарушая целостность диафрагм. Уменьшение угла напыления ведет к увеличению таких параметров пористой структуры, как открытая пористость и удельная проницаемость, с одновременным уменьшением кажущейся плотности материала.

Изменение мощности плазменной струи, от которой зависит степень расплавления и перегрева напыляемых частиц, также меняет вели-

чины открытой пористости и проницаемости. Зависимость проницаемости от тока плазмы определяли на макетах диафрагм с внутренним диаметром 30 и высотой 120 мм. Установлен немонотонный характер зависимости (рис. 2), который позволил определить оптимальные значения тока и, следовательно, мощности плазменной струи. Опытные тигли — диафрагмы одинаковых геометрических размеров (внутренний диаметр 104, высота 210 и толщина стенки 10 мм) напыляли из шлифпорошка электрокорунда марки 25А фракции F-180 при неизменных угле напыления и токе плазмы. При проведении испытаний была обнаружена нестабильность рабочих характеристик изделий, несмотря на строгий контроль установленных технологических параметров процесса напыления. Удельная проницаемость опытных образцов находилась в диапазоне от 0,13 до 1,14 г/(см²·мин), т. е. максимальное значение превосходило минимальную удельную проницаемость опытной партии диафрагм в 8,8 раза.

Изучение рабочей (внутренней) поверхности диафрагмы показало, что, кроме крайне неравномерного распределения входных отверстий канальной пористости, имеются дефекты в виде входных отверстий канальных пор неправильной геометрической формы, размер которых значительно превышает допустимый порог 6–10 мкм (рис. 3).

По-видимому, одной из причин появления дефектов является наличие в порошке, использу-

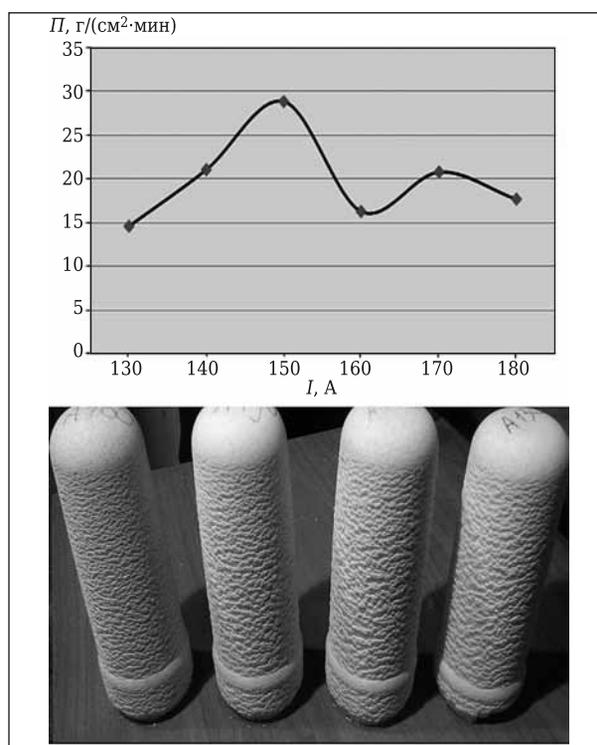


Рис. 2. Зависимость удельной проницаемости P корундовой плазмокерамики от тока плазмы I

Таблица 1. Влияние угла напыления на параметры пористой структуры диафрагмы

Угол напыления, град	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Удельная проницаемость, г/(см ² ·мин)
40–45	14,8–21,9	3,29–3,03	0,01–0,04
30–35	25,3–26,9	2,89–2,83	0,12–0,27
20–15	28,6–36,9	2,74–2,45	2,11–3,52

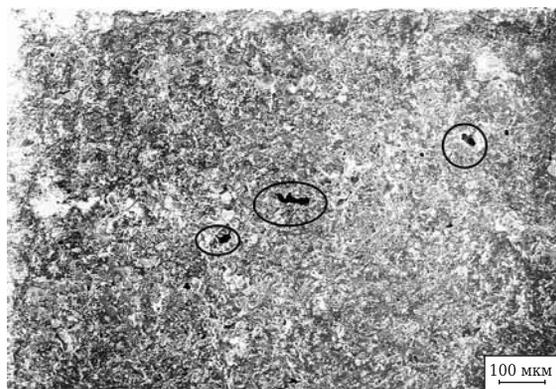


Рис. 3. Микроструктура рабочей поверхности диафрагмы с характерными дефектами

мом для напыления, около 60 % частиц неосновной фракции [8], значительно различающихся по геометрическим размерам и массе. На качество напыляемых изделий большое влияние оказывают условия теплообмена, траектория движения частицы, время нахождения частицы в плазменной струе, в конечном счете температура частицы непосредственно перед ее осаждением на подложку. Разброс параметров частиц по размерам, объемам и массам приводит к появлению дефектов и, следовательно, к возникновению опасности нештатного поведения пористой мембраны во время работы.

Для уменьшения разброса параметров частиц и совершенствования ситовой классификации порошков были применены сфероидизированные порошки узкой фракции: электрокорунд белый марки 25А — микрошарики зернистостью +40–54 или +54–80 мкм.

Таким образом, при использовании сфероидизированных порошков удалось получить разброс удельной водопроницаемости в пределах 8–12 %, что значительно меньше, чем аналогичное значение для образцов, изготовленных из обычного шлифпорошка электрокорунда марки 25А фракции F-180; стабилизировать параметры макроструктуры пористой проницаемой керамики; избежать формирования дефектов.

Дополнительным эффектом применения сфероидизированных порошков узкого фракционного состава является получение равномерной структуры канальной пористости с более плотным расположением каналов и меньшим разбросом их размеров. Это наглядно иллюстрируют фотографии диафрагм (рис. 4), изготовленных из порошка электрокорунда фракции F-180 и сфероидизированного зернистостью +40–54 мкм и обладающих одинаковой удельной проницаемостью.

Комплекс проведенных исследований позволил изготовить партию полноразмерных диафрагм для промышленного электролизера (рис. 5), стенки которых в средней части обладают необходимой канальной пористостью (рис. 6).

Таблица 2. Характеристики диафрагм, изготовленных из сфероидизированного порошка

Образец	Размер диафрагмы, мм	Толщина стенки, мм	Угол напыления, град	Диапазон изменения удельной проницаемости, г/(см ² ·мин)
1–7	60×140	4,9–5,1	~28	0,56–0,61
8–14	90×140	4,9–5,2	~26	0,71–0,81

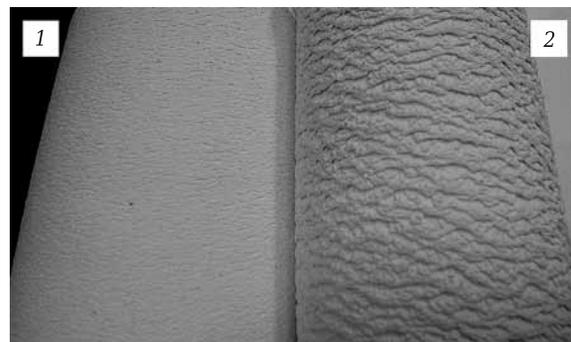


Рис. 4. Внешний вид опытных диафрагм, изготовленных из корундовых порошков: 1 — сфероидизированного; 2 — шлифпорошка F-180

Проведенные ИВТЭ УрО РАН промышленные испытания электролизера с пористой керамической диафрагмой показали его существенное преимущество по сравнению с традиционным биполярным, что отражено в табл. 3.

Проведенная работа показала возможность применения технологии плазменного на-



Рис. 5. Полноразмерная проницаемая диафрагма с канальной пористостью



Рис. 6. Поперечное сечение средней части стенки проницаемой диафрагмы с канальной пористостью

пыления для изготовления керамических проницаемых изделий с канальной пористостью. Опирая технологическими параметрами напыления: углом падения струи на оправку, мощностью плазменной струи, фракционным составом напыляемого порошка, можно получать пористую, проницаемую керамику с широким диапазоном характеристик и хорошими эксплуатационными показателями при ее использовании в электрохимических устройствах, в частности в электролизерах.

Библиографический список

1. Герасименко, А. А. Защита от коррозии : справочник. Т. 1 / А. А. Герасименко. — М. : Машиностроение, 1987. — С. 364.
2. Будников, П. П. Керамические материалы для агрессивных сред / П. П. Будников, Ф. Я. Харитонов. — М. : Стройиздат, 1971. — 272 с.
3. Балкевич, В. Л. Техническая керамика / В. Л. Балкевич. — М. : Стройиздат, 1984. — 256 с.
4. Кайнарский, И. С. Корундовые огнеупоры и керамика / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, И. Г. Орлова. — М. : Металлургия, 1981. — 168 с.
5. Пат. 2536536 РФ. Способ получения пористого проницаемого керамического изделия / Ермаков А. В., Никифоров С. В., Бочегов А. А., Вандышева И. В., Трухин А. С. ;

Таблица 3. Сравнительная характеристика показателей электролиза

Показатели	Электролизер	
	биполярный	с пористой диафрагмой
Токовая нагрузка, А	500	500
Анодная плотность тока, А/см ²	0,5	0,7
Катодная плотность тока, А/см ²	0,5	0,8
Количество электролита, кг	150	1,4
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т	5200	388,6
Количество затрачиваемого тепла, МДж	608402,3	15283,7

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод плазменного напыления оксидной керамики может применяться для изготовления не только плотных изделий, но и изделий, отличающихся проницаемостью и канальной пористостью с переменным сечением строго ориентированных каналов. Комплекс физико-химических и механических свойств корунда в сочетании с канальной пористостью керамики позволяет применять изделия в виде диафрагм в электрохимических процессах, а также в процессах гидрометаллургии.

заявитель ЗАО «УРАЛИНТЕХ». — № 2013145861/03 ; заявл. 14.10.13 ; опубл. 27.12.14.

6. Хасуй, А. Техника напыления / А. Хасуй. — М. : Машиностроение, 1975. — 288 с.
7. ГОСТ 2409–95. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения.
8. ГОСТ Р 52381–2005. Материалы абразивные. Зернистость и зерновой состав шлифовальных порошков. Контроль зернового состава. ■

Получено 15.07.15
 © А. А. Бочегов, А. В. Ермаков, С. В. Никифоров,
 И. В. Вандышева, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

第九届先进陶瓷国际研讨会
 The Ninth International Conference on High-Performance Ceramics

9-я Международная конференция по высокотехнологичной керамике (CICC)

4-7 ноября 2015 г.
г. Гуйлинь, Китай

www.ccs-cicc.com/CICC-9