

К. т. н. Е. С. Горланов¹, д. т. н. В. Ю. Бажин² (✉), С. Н. Фёдоров²

¹ ООО «ЭКСПЕРТ-АЛ», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

УДК 669.713

КАРБИДООБРАЗОВАНИЕ НА СМАЧИВАЕМОЙ АЛЮМИНИЕМ КАТОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕГРАФИТОВОЙ ФУТЕРОВКИ

В качестве защиты поверхности катодных блоков и всей футеровки электролизера предложено использование соединений бора и титана в виде активной подложки из своих карбидов (TiC или B₄C), которые в условиях последовательного электроосаждения при трансформации и реакционных переходах создают смачиваемый алюминием слой. Проведено изучение совместных процессов синтеза смачиваемых покрытий и механизма карбидообразования в поверхностных слоях углеродного катода. Предложены к обсуждению возможные процессы образования карбида алюминия при его переходе в карбооксидные приповерхностные субстанции.

Ключевые слова: карбид алюминия, карбооксидная суспензия, диборид титана, алюминий, катодная футеровка, смачиваемое покрытие, электрохимическое борирование.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение стойкости углеграфитовой футеровки электролизера в условиях агрессивной среды криолит-глиноземного расплава — стратегическая задача алюминиевой промышленности. В последнее время в связи увеличением амперной нагрузки, а следовательно, и повышением катодной плотности тока при интенсивном воздействии слоя жидкого алюминия (20–25 см) на катодную углеграфитовую футеровку мощных алюминиевых электролизеров возникают проблемы, связанные с появлением локальных разрушений, механического износа и химической эрозии, особенно ее поверхности.

Ранее во многих работах детально обсуждались процессы и механизмы электрохимического и химического синтеза соединений в плотном поверхностном слое угольного катода, ответственных за эффект его смачивания жидким алюминием. В публикации [1] представлены комплексные и систематические исследования по созданию смачиваемых алюминием Ti–B–C-покрытий на углеграфитовом катоде. Однако при этом не рассмотрены и системно не изучены в полном объеме процессы карбидообразования на некоторых участках катодного поверхностного слоя футеровки.

Представляет научно-технический интерес развитие и более глубокое уточнение процессов и проблем, связанных с высокотемпературным

электрохимическим синтезом смачиваемых алюминием покрытий на катодной поверхности футеровки алюминиевых электролизеров. Работу проводили по двум направлениям [1]:

- последовательного электроосаждения компонентов соединения (Ti и B) из криолитового расплава;

- электрохимического борирования углерод-титановой катодной поверхности.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА

Предполагалось, что первый осаждаемый компонент на катодной углеродной поверхности в течение достаточного периода времени должен сформировать слой активной подложки из карбидов (TiC или B₄C). Далее должно происходить взаимодействие с карбидным слоем и углеродом катода до образования комплексных соединений в системе Ti–B–C. Смачиваемый алюминием слой формируется только на поверхности углеродного катода в ограниченные сроки пускового периода электролизера (72 ч) и при повышенных концентрациях титана и бора в электролите. Эксперименты в лабораторных условиях проводили на электролитической ячейке при температуре электролита 990 °С и плотности тока 0,7–1,3 А/см².

Многочисленные попытки в условиях электролизного эксперимента получить и определить визуально сплошной Ti–B–C-слой на углеродной поверхности приводили только к смачиванию катода толстым слоем электроосажденного алюминия (рис. 1).

Однако при более точном электронно-микроскопическом исследовании этот эффект



В. Ю. Бажин
E-mail: bazhin-alfoil@mail.ru

можно квалифицировать как «псевдосмачиваемость», поскольку контакт алюминия с поверхностью в основном реализуется через малоподвижный слой электролита толщиной 50–200 мкм. Рентгенофазовый анализ (РФА) также не позволил обнаружить в пробах с поверхности катода ожидаемых соединений, которые могли быть ответственными за смачиваемость, — TiB_2 и TiC . Для уточнения процессов на катодной поверхности был выполнен SEM-EDS анализ участков образцов с поэлементным картированием выбранного участка футеровки.

Установлено, что на поверхности углеродного катода появился зазор, заполненный электролитом. В этом месте поверхность катода пропитана NaF . Поэлементный состав электролитной прослойки был определен энергодисперсионным анализом по линии сканирования при переходе $Al-C$ с шагом 75 мкм, обнаружен также участок повышенных концентраций Na , Al и F , которому соответствует слой электролита толщиной 150 мкм с высоким содержанием натрия (рис. 2).



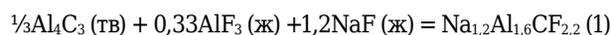
Рис. 1. Поверхность катодной футеровки при контакте со слоем алюминия



Рис. 2. Микроструктура образца при контакте расплава с образцом. $\times 55$

В электролитном слое присутствуют частицы карбидов бора B_4C и титана TiC , но в электролите и далее в углероде титан практически отсутствует (0,3 мас. %), а соотношение алюминия к углероду близко по составу к Al_4C_3 . Поэтому наиболее вероятным следует считать насыщение этого слоя растворенным карбидом алюминия, который был обнаружен при помощи РФА в поверхностной пробе образца в количестве 3,22 мас. %.

Состав слоя электролита при условии связывания части углерода с бором и титаном можно обозначить как комплекс $1,2NaF \cdot 0,33AlF_3 \cdot \frac{1}{3}Al_4C_3$. Очевидно, что это соединение является продуктом растворения карбида алюминия в криолите:



Таким образом, слой, полученный между жидким алюминием и углеродом, представляет собой смесь продуктов растворения карбида алюминия с карбидами бора и титана $Al_4C_3 + B_4C + TiC$. Это подтверждает тот факт, что появление слоя электролита между алюминием и углеродной поверхностью происходит после появления пленки Al на катоде.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ БОРИРОВАНИЕ УГЛЕРОД-ТИТАНОВОГО КАТОДА

Способ предполагает восстановление бора на поверхности футеровки, которая в своем составе имеет металлический титан и его оксиды. Как и в предыдущем случае, эксперименты проводили в лабораторной электролитической ячейке 100 А при температуре расплава 990 °С и плотности тока 0,7–1,3 А/см².

После испытаний визуально подтвержден эффект смачивания углеродной поверхности присутствием алюминиевого слоя на катоде. Методами РФА и SEM-EDS исследований поверхностного слоя катода обнаружены соединения TiC и TiB_2 , ответственные за эффект смачивания. Электронная микроскопия на каждом из образцов (шлифов) проводилась на участках границы алюминий – углерод, в результате зафиксировано наличие смачиваемого покрытия.

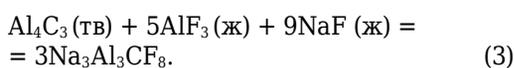
Подтверждением и уточнением локального расположения смачиваемого слоя являются результаты поэлементного EDS-картирования данного участка. Анализ свидетельствует о присутствии соединений, ответственных за эффект смачивания, в системе $Ti-B$ или, точнее, $Ti-B-C$, поскольку бориды находятся в приповерхностном углеродном слое. По результатам анализа обнаружено совместное присутствие титана, бора и углерода между точками 5 и 9 линии сканирования (рис. 3).

Состав твердого раствора в точках 5 и 6 соответствует $TiB_{7,3}C_{4,1}$ и $TiB_{6,4}C_{8,4}$. Между слоем Al и слоем $Ti-B-C$ другие фазы отсутствуют, что свидетельствует о полной смачиваемости катодной поверхности алюминием. Представляет

интерес и область, насыщенная карбидными соединениями и компонентами электролита, толщиной 100–200 мкм, которая находится между углеродным массивом и смачиваемым Ti–B–C-слоем. Соотношение элементов Al : C : O по краям области у поверхности углеродного тела и смачиваемого слоя соответствует составу оксикарбидов алюминия:



В точке 14 (см. рис. 3) наблюдается соотношение элементов, приближенное по составу к карбиду алюминия, который можно представить как $Al_{3,4}C_3$. В точке 13 соотношение компонентов соответствует составу $3NaF \cdot 1,7AlF_3 \cdot \frac{1}{3}Al_4C_3$, который можно интерпретировать как $Na_3Al_3CF_8$. Это соединение по Р. Одегарду [2, 3] является продуктом растворения Al_4C_3 :



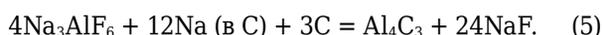
С другой стороны, Гудбрэндсен в работе [4] обнаружил, что $Na_3Al_3CF_8$ является продуктом электрохимического растворения углерода на катоде:



Впоследствии М. Черенкова с соавторами [5] проанализировала продукты реакции растворения углерода и Al_4C_3 в криолите методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии, $Na_3Al_3CF_8$ является продуктом растворения как углерода, так и Al_4C_3 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез TiB_2 и TiC на неоднородной поверхности углеродного катода при электрохимическом восстановлении оксидов титана и бора из криолитового расплава происходит только на локальных участках, физически и энергетически удовлетворяющих условиям осаждения компонентов покрытия. Недостаточные смачивающие свойства такой поверхности приводят к тому, что присутствующий фильтрат электролита перераспределяется в объеме катода и вытесняет слой алюминия от поверхности сначала через участки, не имеющие соединений карбида/борида титана, а затем при достижении определенной толщины и по всей поверхности. При этом создаются условия для образования карбидов алюминия. Механизмы образования карбида алюминия хорошо известны [5]:



Но на поверхности катода в первую очередь проходит процесс прямого химического взаимодействия исходных элементов:

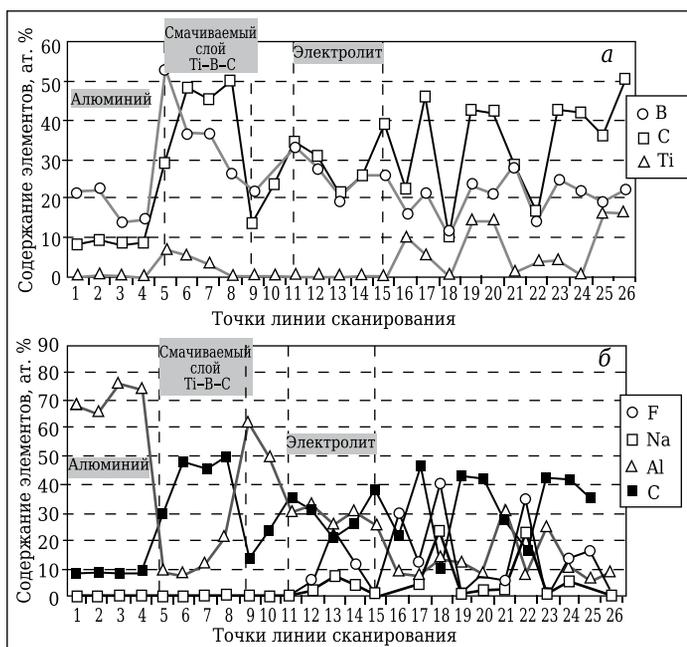
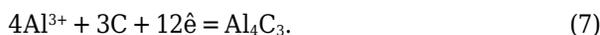


Рис. 3. Результаты EDS-анализа по линии точечных спектров (шаг 75 мкм): а — изменение концентраций компонентов образца; б — содержание примесей в слое электролита

или параллельно электрохимический процесс:



При наличии слоя электролита между катодом, частично покрытым смачиваемым покрытием, и слоем алюминия механизм образования густой суспензии из боридов (Ti_xC_y , Ti_xB_y , Al_xB_y , Al_xO_yC , Al_xC_y и др.) схематично можно представить следующим образом. Вначале образующиеся на поверхности катода фрагменты смачиваемого слоя — дибориды и карбиды титана, а также карбид алюминия растворяются в слоях электролита, образуя $Al-Ti-B-O-C$ -суспензию, которая, по-видимому, и является субстанцией, вызывающей смачивание катодной поверхности алюминием. С другой стороны, в промышленных условиях электролиза при длительности процесса более 72 ч слой этой суспензии без подпитки Ti–B–C-соединениями переходит в более тонкий слой электролита с последующей потерей смачивания алюминием катодной поверхности.

Другая ситуация складывается при электрохимическом борировании катодной углерод-титановой поверхности. Этот способ в заданном интервале времени позволяет создать Ti–B–C-смачиваемый слой на поверхности катода. Одновременно слой в виде раствора оксикарбидов образуется между смачиваемым слоем и поверхностью катода. Источником алюминия для участия в процессе карбидообразования служит смачивающий катод жидкий расплав, который осаждается на его поверхности и проникает через поры TiB_2 -покрытия. Наличие пор в смачиваемом слое можно обнаружить при анализе

выделенной на рис. 4 области, представляющей участок слоев электролита и металла со стороны катодной поверхности.

В композиционном контрасте в светлом поле обозначены белым цветом анализируемые точки, состав которых соответствует TiB_2 , т. е. смачиваемому слою (см. таблицу).

Точки на карте алюминия соответствуют образованиям размером 2 мкм различной формы (отмечены стрелками) и соответствуют слою алюминия, осажденному на катоде и проникшему на 2 мкм в поры борид-титанового покрытия. Однако пропитка Ti-B-слоя алюминием неравномерна, поэтому отпечатки верхней части фильтрата имеют различную форму, повторяющую профиль катодной поверхности.

При одновременном контакте электролита с углеродом и покрытием в катодном слое может

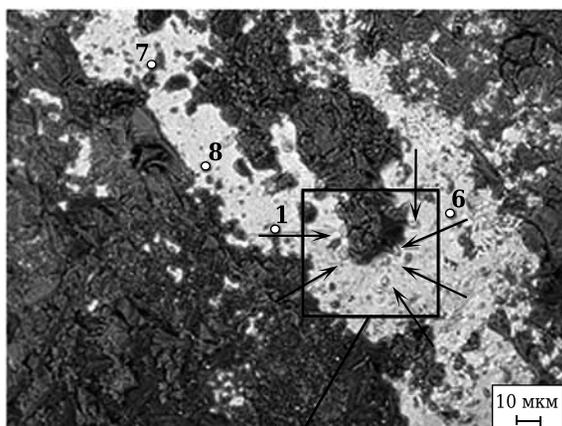


Рис. 4. Микроструктура выделенной области катодной футеровки: 1, 6–8 — анализируемые точки

Результаты энергодисперсионного анализа

Точка	Линейные спектры, ×500, ат. %					Ti _x By
	B	Ti	F	Na	Al	
1	62,28	32,09	4,21	0,39	1,03	TiB _{1,94}
6	74,42	23,26	1,54	0,31	0,46	TiB _{3,2}
7	59,87	31,44	4,48	0,89	1,92	TiB _{1,9}
8	66,22	28,68	2,38	0,57	2,15	TiB _{2,3}

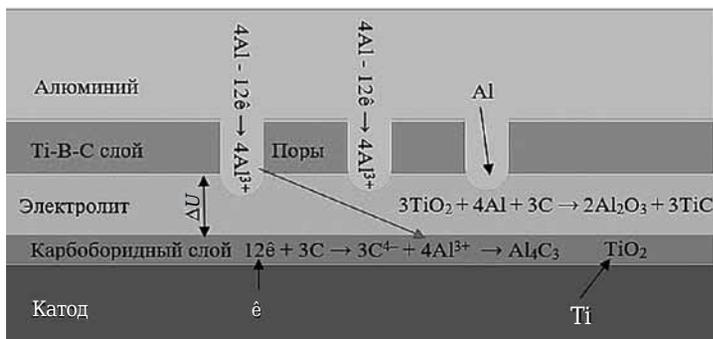


Рис. 5. Механизм нейтрализации карбидообразования Al_4C_3 на поверхности катода

возникать градиент потенциала ΔU . При взаимодействии алюминия и углерода происходят электрохимические процессы:

$4Al \rightarrow 4Al^{3+} + 12e^-$ в зоне электролита под покрытием и

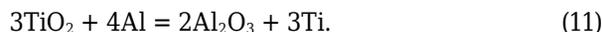
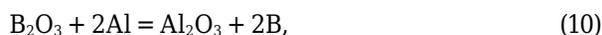
$12e^- + 3C \rightarrow 3C^{4-}$ на углеродной поверхности под покрытием с последующей реакцией в электролитной фазе



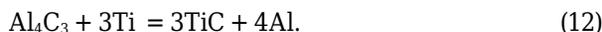
Проникновение алюминия в поры смачиваемого покрытия дает основание считать, что образование карбида алюминия Al_4C_3 возможно и при контакте атомарного металла с углеродной поверхностью:



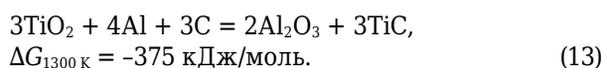
Накопление и рост слоя соединения Al_4C_3 может привести к когезии покрытия и его дальнейшему разрушению. С другой стороны, под смачиваемым покрытием под слоем электролита могут проходить параллельные процессы, подавляющие образование карбида алюминия. Растворенный титан и бор осаждаются в виде оксидов, они реагируют с растворенным алюминием до образования элементарного титана и бора:



В дальнейшем процесс сопровождается взаимодействием элементов между собой до образования боридов титана TiB_2 . При этом продукты реакций (9) и (11) при 1000 °C могут реагировать до образования карбида титана:



Тогда суммарная реакция уравнений (9), (11) и (12) имеет вид:



Таким образом, увеличение содержания оксида титана благоприятствует подавлению роста и накопления твердой и растворенной фазы Al_4C_3 . Механизм переходов при нейтрализации Al_4C_3 представлен на рис. 5.

Видно, что соединения карбида алюминия трансформируются в системе $TiB_2-TiC-Al_2O_3$ в переходные соединения сложного состава, причем не только в поверхностных слоях, но и во всем объеме межзеренного пространства катодной футеровки. Процесс происходит в течение 90–100 ч в реальных промышленных условиях на алюминиевых электролизерах в соответствии с известным способом получения и поддержания защитного смачиваемого покрытия [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ особенностей карбидообразования в различных условиях синтеза смачиваемых покрытий позволил с большей полнотой понять механизмы приобретения углеродной катодной поверхностью смачивающих свойств. Полученные сведения дают основания внести коррективы в технологию высоко-

котемпературного электрохимического синтеза когерентного слоя двойных и тройных соединений в системе Ti–B–C на поверхности углеродитового катода. Полученные результаты доказывают возможность разработки и внедрения предлагаемой технологии в промышленном масштабе.

Библиографический список

1. **Горланов, Е. С.** Разработка технологии создания Al-смачиваемого покрытия на углеродном катоде. Ч. 1–4. Особенности механизма формирования смачиваемого покрытия методом электрохимического борирования / Е. С. Горланов // Сб. науч. статей «XXXI Междунар. конф. «ИКСОБА» и «XIX Междунар. конф. «Алюминий Сибири». — Красноярск : Версо, 2013. — С. 634–692.
2. **Odegård, R.** On the solubility and electrochemical behavior of aluminum Carbide in cryolitic melts : thesis / R. Odegård. — University of Trondheim, 1986.
3. **Odegård, R.** On the solubility of aluminum carbide in cryolitic melts Influence on cell performance / R. Odegård [et al.] // Light Metals. — 1987. — P. 295–302.

4. **Gudbrandsen, H.** Cathodic dissolution of carbon in cryolitic melts / H. Gudbrandsen, A. Sterten, R. Odegård // Light Metals. — 1992. — P. 521–528.
5. **Chrenkova, M.** Dissolution of carbon and Al₄C₃ in cryolite / M. Chrenkova [et al.] // Slovak-Norwegian Symposium on Aluminium Electrowinning, Trondheim – Bergen, Norway, 2001. — P. 271–279.
6. **Пат. 2337184 РФ.** Способ получения и поддержания защитного смачиваемого покрытия на углеродистых блоках катодного устройства электролизера для производства алюминия / Горланов Е. С. ; опубл. 27.10.08, Бюл. № 30. ■

Получено 28.02.16

© Е. С. Горланов, В. Ю. Бажин, С. Н. Фёдоров, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ISMANAM 2016 — 23-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО МЕТАСТАБИЛЬНЫМ, АМОРФНЫМ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ МАТЕРИАЛАМ

3–8 июля 2016 г.

Университет Тохоку, г. Сендай, Япония



Темы:

- Нанокристаллические и субмикронные зернистые материалы
- Металлические, оксидные и полимерные стекла
- Нанопористые материалы
- Сыпучие металлические стекла
- Тонкие пленки и покрытия
- Квазикристаллические материалы
- Атомная и электронная структура
- Механосинтез, механическое легирование
- Магнитные свойства частиц от нано- до макродиапазона
- Механические, химические свойства, фазовые превращения
- Теоретическое и компьютерное моделирование
- Ближайшие и долгосрочные перспективы

<http://ismanam2016.org/>