

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Горланов Евгений Сергеевич



**ЛЕГИРОВАНИЕ КАТОДОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ
МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ДИБОРИДА ТИТАНА**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных
и редких металлов

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Санкт-Петербург – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Развитие классической технологии электролиза	11
1.2 Развитие технологии дренированных катодов.....	20
1.3 Получение диоксида титана	29
1.3.1 Промышленные способы получения TiO_2	29
1.3.2 Лабораторные способы получения TiO_2	31
1.4 Свойства диоксида титана	37
1.4.1 Структура и физико-химические свойства.....	39
1.4.2 Анатаз-рутил трансформация оксида титана	41
1.4.3 Допирование оксида титана.....	44
1.5 Получение диборида титана.....	50
1.5.1 Промышленное получение диборида титана	50
1.5.2 Лабораторные способы получения TiB_2	52
1.5.3 Механизм карботермического синтеза диборида титана	56
1.5.4 Низкотемпературный синтез диборида титана	59
1.6 Свойства диборида титана.....	67
1.6.1 Структура и физико-химические свойства.....	67
1.6.2 Окисление порошков и компактных изделий из диборида титана.....	70
1.7 Высокотемпературный электрохимический синтез	73
1.7.1 Электрохимический синтез диборида титана	75
1.7.2 Морфология катодных осадков.....	87
1.7.3 Борирование жидких металлических катодов.....	89
1.8 Выводы по первой главе	98
ГЛАВА 2 НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ДИБОРИДА ТИТАНА	102
2.1 Термический анализ реакционной смеси для синтеза диборида титана	102
2.1.1 Эксперимент	103
2.1.2 Подготовка реакционной смеси к термическому анализу	104
2.1.3 Нагрев в атмосфере гелия He	106
2.1.4 Нагрев в атмосфере аргона с водородом Ar +2 об. % H_2	109
2.1.5 Нагрев в условиях динамического вакуума	112
2.1.6 Нагрев в атмосфере воздуха	115
2.1.7 Обсуждение результатов термического анализа.....	120
2.1.8 Выводы по разделу 2.1:.....	124
2.2 Подготовка TiO_2 к низкотемпературному синтезу TiB_2	125
2.2.1 Постановка задачи и обоснование метода синтеза	125
2.2.2 Эксперимент	128
2.2.3 Результаты эксперимента и их обсуждение	129
2.2.4 Выводы по разделу 2.2.....	132
2.3 Карботермический синтез диборида титана.....	132
2.3.1 Результаты эксперимента и их обсуждение	133
2.3.2 Механизм низкотемпературного синтеза диборида титана	143
2.3.3 Размеры кристаллитов диборида титана	148
2.3.4 Объемное легирование – синтез композитного материала <i>Углерод-TiB_2</i>	149
2.3.5 Синтез диборида титана под слоем расплавленной соли.....	151
2.4 Выводы по второй главе	154
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СМАЧИВАЕМЫХ АЛЮМИНИЕМ ПОКРЫТИЙ. 156	
3.1 Термодинамическая вероятность электроосаждения элементов на катоде	156
3.2 Подготовка электролизного эксперимента.....	162
3.3 Инструментальный анализ образцов.....	163
3.4 Последовательное электроосаждение компонентов диборида титана	164
3.4.1 Результаты эксперимента	165

3.4.2 Рентгенофазовый анализ.....	196
3.4.3 Рентгеноструктурный микроанализ.....	197
3.4.4 Смачиваемость, псевдосмачиваемость и пассивирование катодов.....	221
3.4.5 Выводы по разделу 3.4.....	236
3.5 Электрохимическое борирование углеродтитанового катода.....	239
3.5.1 Изготовление и анализ углеродтитановых образцов.....	239
3.5.2 Результаты эксперимента и их обсуждение.....	243
3.5.3 Рентгенофазовый анализ.....	266
3.5.4 Рентгеноструктурный микроанализ.....	269
3.5.5 Механизм образования смачиваемого покрытия.....	309
3.5.6 Выводы по разделу 3.5.....	311
ГЛАВА 4 БОРИРОВАНИЕ ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ.....	314
4.1 Опыт борирования на электролизерах Soderberg.....	314
4.1.1 Формулировка ограничений и целей эксперимента.....	314
4.1.2 Результаты и их обсуждение.....	315
4.2 Опыт борирования на электролизерах ОА.....	320
4.2.1 Расчет поступления ванадия в электролизер.....	322
4.2.2 Результаты испытаний.....	325
4.2.3 Потери напряжения в катоде.....	331
4.2.4 Механизм формирования смачиваемой поверхности катода.....	336
4.2.5 Распространение метода борирования на заводские масштабы.....	342
4.3 Выводы по четвертой главе.....	347
ГЛАВА 5 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СМАЧИВАЕМЫХ КАТОДОВ.....	349
5.1 Себестоимость получения диборида титана.....	349
5.2 Исходные данные для расчета экономической эффективности.....	349
5.2.1 Расходные статьи.....	350
5.2.2 Доходные статьи.....	351
5.3 Расчет эффективности.....	351
5.3.1 Эффективность технологий легирования в сравнимых условиях.....	352
5.3.2 Дифференцированное уменьшение МПР по вариантам легирования.....	354
5.4 Экономическая эффективность и перспективы развития.....	357
5.4.1 Физическое обоснование перспективного направления легирования.....	358
5.5 Выводы по пятой главе.....	359
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	360
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	363
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Акт внедрения результатов докторской диссертационной работы в производство.....	390

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Электролиз криолитоглиноземных расплавов сегодня и в обозримом будущем – единственный способ получения первичного алюминия в промышленных масштабах. Снижение затрат на его производство осуществляют уменьшением расходных коэффициентов на сырьевые компоненты, углерод и глинозем, но главным образом за счет увеличения единичной мощности электролизеров и снижения их удельного энергопотребления.

Продолжение этой работы требует привлечения новых конструктивных решений, технологий и материалов со свойствами повышенной устойчивости по отношению к агрессивной среде. В этой связи за последние полвека научная и экспериментальная работа сосредоточилась на дибориде титана TiB_2 в виде плиток, цилиндров или адгезионных композитных паст на поверхности углеродной подины алюминиевых электролизеров. В отличие от углеграфитовых материалов катодные элементы из TiB_2 обладают высокими электропроводимостью, эрозионной и коррозионной стойкостью в расплавленных солях, смачиваются жидким алюминием, что открывает перспективы кардинального уменьшения энергопотребления и повышения срока службы электролизеров. Исследования по синтезу и испытанию этих изделий в лабораторных условиях и алюминиевых электролизерах представлены в трудах российских и зарубежных ученых: Г.В. Самсонова, М.М. Ветюкова, Ю.В. Борисоглебского, Г.В. Галевского, П.В. Полякова, Р.А. Сандлера, С.В. Александровского, L. Andrieux, С.Е. Ransley, R.A. Lewis, H. Oye, N. Feng, Ma Ai-qion. Многочисленные исследования по использованию диборида титана проведено в зарубежных компаниях British Aluminum Company, Kaiser Aluminum, Reynolds Metals, Alcoa Corporation, Alcan International Ltd., Martin Marietta Aluminum, Comalco, Rio Tinto Aluminum, ОК РУСАЛ, Moltech Invent SA., CHINALCO, GAMI, SAMI, Carborundum Company, Eltech Systems Ltd., Great Lakes Research Corporation (GLRC), Sigri Great Lakes (SGL) Carbon Corp. и других. В России решением подобных вопросов занимались в отраслевом Всероссийском алюминиево-магниевого институте (ВАМИ), на Днепровском (ДАЗ), Иркутском (ИрКАЗ), Таджикском (ТадАЗ) и Волгоградском (ВгАЗ) алюминиевых заводах. Несмотря на крупномасштабные и высокобюджетные исследования мировых производителей огнеупоров и металлов в последние 10-15 лет, в промышленном масштабе изделия и адгезионные покрытия на основе диборида титана не находят применения. Факторами ограничения являются высокая стоимость порошков и компактных изделий TiB_2 , а также особенности ведения электролиза с применением твердых катодов.

Альтернативно методам порошковой металлургии, с 1990-х годов в Венгрии (G. Kaptay, University of Miskolc), Норвегии (J. Thonstad и K. Grjothheim, NTNU), Украине (С.В. Девяткин, ИОНХ) и Словакии (M. Makyta и M. Matiasovsky, Institute of Inorganic Chemistry) предприняты

попытки электрохимического синтеза покрытий TiB_2 на катодных углеродных поверхностях в криолитоглиноземных расплавах. Работы ограничивались лабораторными исследованиями, промышленного применения не получили.

Экстенсивная модель развития алюминиевой промышленности, имеющая пределы в повышении единичной мощности агрегатов, существующие материальные ограничения развития технологий нового поколения определяют актуальность систематических исследований синтеза диборида титана для объемного и поверхностного легирования катодов алюминиевых электролизеров.

Анализ современного состояния изученности проблемы и степени ее разработки показывает, что исследования экономически целесообразных технологий получения диборида титана пирометаллургическими и электрохимическими методами, готовность их к внедрению в производство недостаточны и требуют доработки. Это состояние проблемы ограничивает развитие экологически безопасных, инновационных технологий с применением электролизеров с дренированными катодами и вертикальными инертными электродами.

Работа выполнена в рамках отраслевых программ и входит в состав важнейших инновационных и научно-исследовательских разработок в соответствии со «Стратегией развития цветной металлургии России на 2014-2020 годы и на перспективу до 2030 года», утвержденной приказом Минпромторга России от 5 мая 2014 г. № 839.

Цели работы

Научное обоснование и разработка технических и технологических основ объемного и поверхностного легирования катодов диборидом титана для проектирования алюминиевых электролизеров нового поколения с дренированными катодами и вертикальными электродами.

Задачи исследования

1. Анализ эксплуатационных свойств и современного состояния в области получения и применения материалов на основе диборида титана. Обоснование выбора рациональных режимов его синтеза и эффективного использования в конструкциях электролизеров нового поколения.
2. Научное обоснование и разработка технологии низкотемпературного карботермического синтеза диборида титана с перспективами промышленного производства индивидуальных соединений и композиций на их основе.
3. Разработка технологии поверхностного легирования катодов методом электрохимического синтеза диборида титана на поверхности углеграфитовых материалов.
4. Определение условий эксплуатации смачиваемых твердых катодов алюминиевых электролизеров для предотвращения их электрохимической пассивации.

5. Научное обоснование и разработка технологии электрохимического борирования примесей в составе жидкого алюминия с созданием покрытия из смеси боридов тугоплавких металлов на поверхности катода алюминиевого электролизера.

6. Экономическое обоснование наиболее эффективной технологии электролиза криолитоглиноземных расплавов с применением легированных твердых катодов.

Научная новизна

1. Разработана и реализована технология низкотемпературного карботермического синтеза диборида титана в системе $TiO_2-B_2O_3-C$ при температурах $1030 \div 1050^\circ C$.

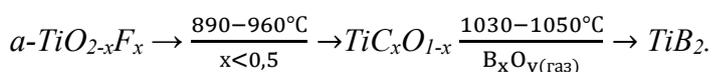
2. В условиях электрохимического осаждения компонентов солевого расплава на углеродном катоде установлена причинно-следственная связь между физической неоднородностью поверхности электродов, нестабильностью процесса электролиза, качеством катодных покрытий и формированием электролитной прослойки на межфазной границе Al–катод.

3. В криолитоглиноземных расплавах при $965 \div 970^\circ C$ и плотности тока $0,7 \div 0,8 \text{ A/cm}^2$ методом борирования углеродтитановых катодов впервые синтезировано смачиваемое алюминием $100 \div 500 \text{ мкм}$ покрытие диборида титана.

4. Испытана и внедрена технология борирования избыточных примесей ванадия в жидком алюминии на промышленных алюминиевых электролизерах ОА 320 кА Казахстанского электролизного завода с формированием на поверхности катода смачиваемого алюминием защитного слоя боридов тугоплавких металлов.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Установлен механизм карботермического синтеза диборида титана, включающий восстановление модифицированного фтором оксида титана до его оксикарида с последующим восстановлением оксидом бора до TiB_2



2. Установленная экспериментально и подтвержденная экономическими расчетами себестоимость 40-50 долларов за 1 кг полученного диборида титана дает основание планировать рентабельное промышленное производство индивидуальных соединений и композитов на основе диборида титана для электродов и футеровки металлургических агрегатов.

3. Термодинамическими расчетами уточнены стандартные потенциалы разряда ионов бора и титана на углеродном катоде и экспериментально установлены уровни напряжения электролиза криолитоглиноземных расплавов, при которых достигаются потенциалы разложения оксидов бора, титана и сложных оксидных соединений при различных плотностях тока.

4. Установлен механизм формирования смачиваемого алюминием TiB_2 слоя методом борирования углеродтитановых катодов, включающий стадии электрохимического

восстановления бора на катодной поверхности и последующего его взаимодействия с легирующими компонентами в зонах переноса и контакта.

5. Технология поверхностного легирования композитных катодов методом борирования открывает перспективы ее применения для действующего производства и электролизеров нового поколения с дренированными катодами и вертикальными электродами.

6. Промышленные испытания технологии борирования избыточных примесей тугоплавких металлов в алюминии позволили внедрить технологию очистки алюминия и создания смачиваемого слоя на катодах электролизеров ОА 320 кА Казахстанского электролизного завода. Технология борирования алюминия подтверждена актом внедрения.

7. Борирование примесей тугоплавких металлов в расплавах алюминия непосредственно в электролизере позволяет:

- Поддерживать стандартное качество алюминия;
- Вовлекать в производство нефтяные коксы с высоким содержанием тугоплавких металлов;
- Уменьшать потери напряжения в катоде;
- Создавать на поверхности подины защитный смачиваемый слой карбидов и боридов ванадия и титана.

Методология и методы исследования

Для проведения экспериментов по электроосаждению покрытий для поверхностного легирования использовались углеграфитовые или углеродтитановые образцы с размерами $\varnothing = 30$ и $h = 50$ мм, электролит на основе криолита технической чистоты, глинозем, оксид титана и борсодержащие компоненты химической чистоты. Все эксперименты проводились при $965 \div 970^\circ\text{C}$ в электролите с к.о.=2.5 на сертифицированной электролизной установке.

Для определения интервалов анатаз-рутил трансформации *ART* не модифицированного и допированного оксида титана использовали химически чистый порошок гидроксида титана – метатитановой кислоты H_2TiO_3 . Допирование гидроксида титана фтором и подготовку реакционной смеси $TiO_2-B_2O_3-C$ осуществляли раствором методом. Нагрев и выдержку исследуемых реакционных смесей при температурах синтеза диборида титана производили в водоохлаждаемой реакционной ячейке-автоклаве с контролируемой атмосферой.

Рентгенофазовый анализ РФА осуществлялся на автоматизированном рентгеновском дифрактометрическом оборудовании фирмы Shimadzu XRD-6000 (излучение CuK_α , графитовый монохроматор). Съемка рентгенограмм для рентгеноспектрального анализа РСА осуществлялась на автоматизированном волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре фирмы Shimadzu XRF-1800. Для полуколичественного РСА применялся метод фундаментальных параметров.

Микроструктура поверхности образцов исследовалась на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 7001F (Япония) в обратноотраженных (композиционном контрасте) и во вторичных электронах при увеличениях $\times 55$, $\times 200$, $\times 500$, $\times 1000$ и $\times 3000$.

Рентгеноспектральный микроанализ РСМА и энергодисперсионный микроанализ ЭДС (SEM-EDS анализ) и ЭДС-картирование (EDS-mapping) выполнены на энергодисперсионном спектрометре Oxford Instruments (Великобритания).

Фазовый состав синтезированных порошков исследовались методом компьютерной микротомографии (микротомограф SkyScan 1272).

Термический анализ смеси $TiO_2-B_2O_3-C$ выполнялся на установке синхронного термического анализа STA 429 CD (NETZSCH) с использованием платино-платинородиевого держателя для образцов типа «TG+DSC». Для анализа газообразных продуктов разложения был использован квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 C (NETZSCH), позволяющий анализировать продукты термического разложения в интервале от 1 до 121 атомно-зарядных единиц.

Положения, выносимые на защиту

1. Низкотемпературный карботермический синтез диборида титана осуществляется последовательным восстановлением допированного фтором оксида титана в интервале температур $890\div 960^\circ\text{C}$ до промежуточного оксикарбида титана с последующим его восстановлением газообразным оксидом бора при $1030\div 1050^\circ\text{C}$ до конечного продукта TiB_2 .
2. Качество и поверхностные свойства TiB_2 -покрытий, синтезированных электрохимическим осаждением бора и титана на углеродном катоде из криолитоглиноземных расплавов при $965\div 970^\circ\text{C}$ и плотности тока от 0,4 до 1,3 А/см², зависят от состояния твердой поверхности электрода.
3. Электрохимическое легирование борированием углеродных титансодержащих катодов в криолитоглиноземных расплавах при $965\div 970^\circ\text{C}$ и плотности тока $0,7\div 0,8$ А/см² воспроизводит синтез гомогенных смачиваемых алюминием TiB_2 -покрытий не зависимо от качества поверхности и конфигурации катода.
4. Технология электрохимического борирования примесей тугоплавких металлов в расплавах алюминиевого электролизера обеспечивает эффективную очистку алюминия от примесей до уровня стандартов качества с созданием на поверхности подины смачиваемого слоя боридов ванадия VB_2 и титана TiB_2 и уменьшением потерь напряжения в катоде на 30-50 мВ.
5. Технология легирования борированием композитного катода $15TiB_2-85CG$ является наиболее приемлемым и экономически выгодным вариантом реализации для всех типов электролизеров действующих и перспективных конструкций.

Степень достоверности

Степень достоверности результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается комплексом современных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью экспериментов, использованием методов математической обработки полученных результатов измерений, обсуждением основных положений работы на российских и

международных научных конференциях и их публикацией в профильных рейтинговых журналах, промышленными испытаниями.

Личный вклад автора

Все теоретические разработки и экспериментальные исследования, обработка и анализ результатов экспериментов, написание научных публикаций, патентов и докладов проведены лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация результатов

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Международной конференции «Производство глинозёма, алюминия и легких сплавов» (Ленинград, 1990); 7th International congress of ICSOBA (Hungary, 1992); XII Международной конференции "Алюминий Сибири" (Красноярск., 2006); XXXI Международной конференции «ИКСОБА» и XIX Международной конференции «Алюминий Сибири» (Красноярск, 2013); "International seminar-symposium "Nanophysics and Nanomaterials" (N&N-2015)» (Russia, Saint-Petersburg, 2015); «XV Международная конференция огнеупорщиков и металлургов» (Москва, 2017); VII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием. (Иркутск, 2017); TU Bergakademie, Scientific Reports on Resource Issues. Metallurgy, material, science (Freiberg, Germany, 2017); IX Международном конгрессе «Цветные металлы и минералы» (Красноярск, 2017); CRETE 2018, Sixth International Conference on Industrial & Hazardous Waste Management (Chania–Crete–Greece, 2018); International symposium “Nanophysics and nano-engineering 2017” (in «Applied Aspects of Nanophysics and Nano-Engineering», New York, 2019); XI Международный конгресс «Цветные металлы и минералы» и XXXVII Международная конференция «ИКСОБА» (Красноярск, 2019).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 32 научных работы, в том числе 1 монография, 15 статей в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК – 13, из них 8 публикаций входят в базы цитирования Scopus и WoS; 2 публикации входят в базы цитирования Scopus и WoS; 4 статьи опубликованы в прочих изданиях; результаты работы доложены на 12 Международных и Российских конференциях. Получено 9 патентов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, а также 1 приложения на 2 страницах. Список цитированной литературы состоит из 377 наименований. Объем диссертации составляет 391 страницы. Диссертация содержит 78 таблиц и 308 рисунков.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Процесс электролиза криолитоглиноземных расплавов Эру-Холла называют в честь его изобретателей, Charls M. Hall и Paul L. T. Heroult, которые одновременно и независимо друг от друга запатентовали получение алюминия электролитическим восстановлением оксида алюминия (Al_2O_3) из расплавленного криолита (Na_3AlF_6) в 1889 году.

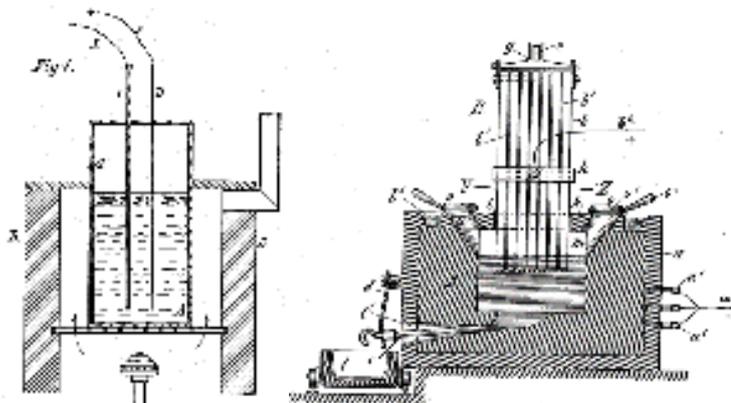


Рисунок 1.1 – Принципиальные схемы конструкций электролизеров для производства алюминия, запатентованные Hall и Heroult [1, 2]

По современным представлениям суммарная реакция, происходящая в алюминиевом электролизере, может быть представлена процессом:



В соответствии с этим уравнением, на восстановление алюминия теоретически расходуются только глинозем и углерод, а также электроэнергия, необходимая для разложения глинозема и для поддержания теплового баланса.

Удельный расход электроэнергии (W) является функцией напряжения и выхода по току (η) действующего электролизера:

$$W = \frac{U}{q \cdot \eta} \times 10^3, \text{ кВт} \cdot \text{ч/т} \quad (1.2)$$

$$\eta = \frac{P_{\text{пр.}}}{P_{\text{теорет.}}} = \frac{P_{\text{пр.}}}{I \cdot \tau \cdot q} \times 100\% \quad (1.3)$$

$P_{\text{пр.}}$ – количество получаемого алюминия на практике;

$P_{\text{теор.}}$ – количество теоретически получаемого алюминия;

I – сила тока на электролизере, А;

U – среднее напряжение на электролизере, В;

$q = 0,3354$ – электрохимический эквивалент, г/А·ч.

τ – время процесса, ч.

Эти параметры определяют уровень и эффективность технологии, технико-экономические показатели производства алюминия. Поэтому к ним всегда предъявляются повышенные требования, предпринимается постоянное совершенствование конструкций

электролизеров и технологии процесса для повышения выхода по току и снижению расхода энергии.

1.1 Развитие классической технологии электролиза

Первые промышленные алюминиевые электролизеры в Нейгаузен, Швейцария (Heroult) и в Питтсбурге, Штат Пенсильвания (Hall) требовали свыше 40 кВт·ч/кг полученного алюминия и имели выход по току в пределах от 75 – 78% [3]. Вся дальнейшая история развития алюминиевой промышленности свидетельствует о непрерывном снижении расхода электроэнергии на осуществление процесса электролиза.

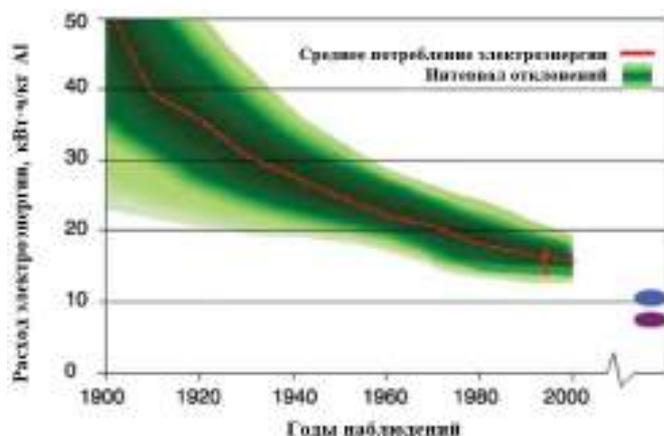


Рисунок 1.2 – Удельный расход электроэнергии на производство алюминия с 1900 по 2000 годы [4]

энергопотребление на производство алюминия ниже 13 кВт·ч/кг Al. Долгосрочные цели определили достижение этого показателя в 11 кВт·ч/кг Al. Их реализация в 2 кВт·ч/кг Al требует снижения напряжения на электролизере на 0,6 – 0,7 В, что соответствует потерям напряжения примерно в 2,5 см слое электролита. При существующем уровне технологии электролиза флуктуация поверхности алюминия составляет около 2 см. Поэтому уменьшение междуполюсного расстояния с 4-5 см до 2,0–2,5 см возможно только при кардинальном изменении конструкции катода и внедрении новых материалов. В этой связи, работа над стабилизацией технологического режима процесса электролиза продолжалась в направлении совершенствования конструкции основных узлов электролизера, компенсационной ошиновки и увеличения мощности агрегатов.

Первыми в развитии высокоамперных электролизеров преуспели Пешине с технологиями от AP18 до AP50 [6, 7]. Утверждалось, что по сравнению с электролизерами средней мощности применение высокоамперных электролизеров на 15% снижает объем инвестиций, на 10% - эксплуатационные расходы, но при этом его производительность в пересчете на одного рабочего возрастает на 36%. Именно поэтому дальнейшее развитие получает увеличение единичной мощности электролизеров. В 2005 году Marc Dupuis, консультант Alcan International по

В течение 20-го века удельный расход электроэнергии снижался до 15÷13 кВт·ч/кг Al, а выход по току на новых сериях повышался и остановился в районе 95±1 %.

На основании этих достижений в 1997 году American Aluminum Association подготовила "Aluminum Industry Technology Roadmap" [5]. В соответствии с планом на ближайшую перспективу предполагалось снизить

математическому моделированию, представляет проект 740 кА электролизера [8]. Он утверждает, что какие-либо ограничения на размер электролизеров отсутствуют при условии соблюдения энергетического баланса. В работу включились ведущие научные центры Alcoa Corporation и Rio Tinto Aluminum, отраслевые алюминиевые институты и заводы ОК "РУСАЛ" [9] и КНР [10-21]. При проектировании и отработке технологии высокоамперных технологий особое внимание обращалось на перспективу уменьшения удельного расхода электроэнергии до 12,5 кВт·ч /кг Al и выхода по току 96%, которые на передовых производствах при проведении зачетных испытаний были достигнуты [22].

Долгосрочные перспективы производства алюминия с удельным расходом электроэнергии 10 кВт·ч/кг без эмиссии CO₂ были определены Hydro Aluminium и являются одним из краеугольных камней программы технологического развития компании [23, 24].



Рисунок 1.3 – Программа Hydro's в снижении энергопотребления

На данном этапе совершенствуется технология электролизера HAL4e на силу тока 450 кА [25]. Применяется стратегия «погони за милливольтами» и удаления «узких» мест, которая включает совершенствование конструкции анодных кронштейнов, катода, системы шин и контактов, снижения анодного перенапряжения, минимизацию МПР.

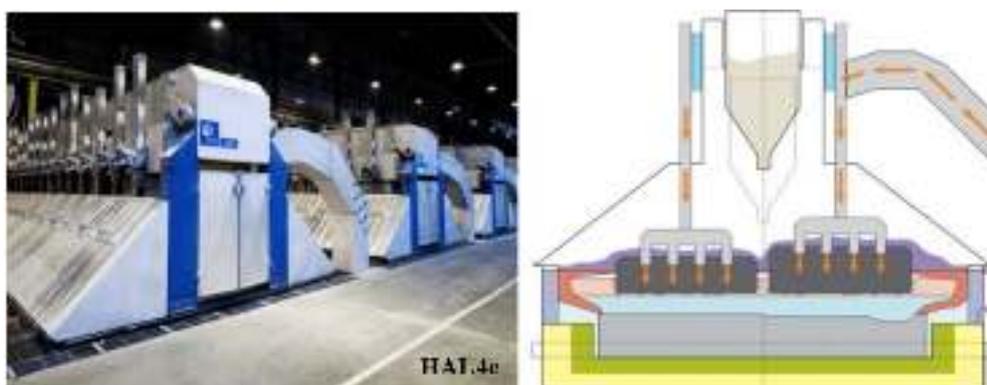


Рисунок 1.4 – Электролизер HAL4e

Применяется инновационная конструкция углеродного катода, медные вставки в заделку блюмсов в катодные блоки. Достигнут расход электроэнергии 12,3 кВт·ч/кг Al.

На основе технологий HAL4e разрабатывают технологию Hal4e Ultra на 415 кА для достижения удельного расхода электроэнергии ниже 12 кВт·ч/кг [26]. Первые испытания данной технологии под рабочим названием Halsee (super energy efficient) производились в 2012 году в течение 6 месяцев и показали возможность работы при 12,1 кВт·ч/кг Al.



Рисунок 1.5 – Электролизер HALsee
12,1 кВт·ч/кг Al

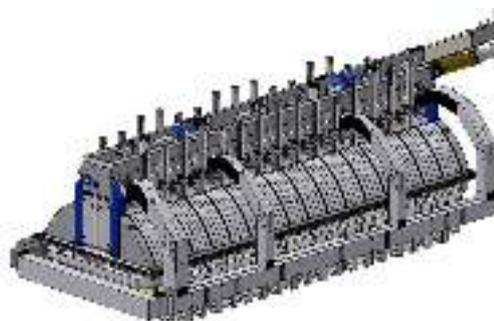


Рисунок 1.6 – Проект электролизера HAL4e
Ultra 11,9 кВт·ч/кг Al

В 2014 году в течение 6 месяцев были первые испытания электролизера HAL4e Ultra (415 кА) и продемонстрировали возможность работы при напряжении 3,75 В и расходе 11,9 кВт·ч/кг Al. В планах компании создать участок Karmøy Technology Pilot (КТР) с 60 электролизерами.

Очевидно, что достижение таких низких показателей по энергопотреблению не может быть связано только с оптимизацией и компьютеризацией процесса электролиза. В презентации развития технологии в Hydro Aluminium [27] представлена дорожная карта по снижению удельного расхода электроэнергии.

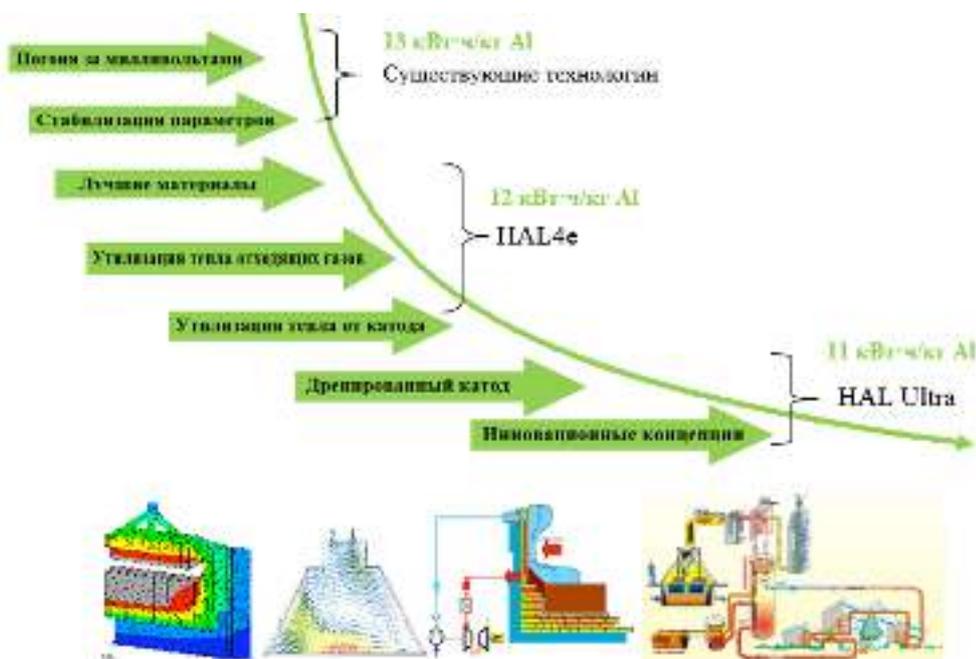


Рисунок 1.7 – Схема дорожной карты технологического развития технологии HAL4e

Из представленной схемы следует, что технология HAL4e и снижение расхода электроэнергии от 13 до 12 кВт·ч/кг Al потребовали не только оптимизации и стабилизации технологии компьютерным управлением, комплектование футеровки и анодов лучшими материалами, но и разработки и применения специальной технологии по утилизации тепла отходящих газов и от бортовых стенок катода. Другими словами, из общего расхода электроэнергии в пределах 12 – 13 кВт·ч/кг Al вычитались утилизированные потери тепла от электролизера и их использование в коммунальном хозяйстве. И это подчеркивает чрезвычайную сложность задачи снижения энергопотребления электролизерами Эру-Холла.

Переход к следующему этапу дорожной карты для достижения расхода энергии 11 кВт·ч/кг Al потребовал от проектировщиков закладывать в конструкцию HAL4e Ultra технологию дренированных катодов (Рисунок 1.7). Сегодня однозначно установлено многими исследованиями и испытаниями [3, 4, 67], что эта технология позволяет снизить расход электроэнергии уменьшением МПР на 17-20 % от лучших достигнутых значений.

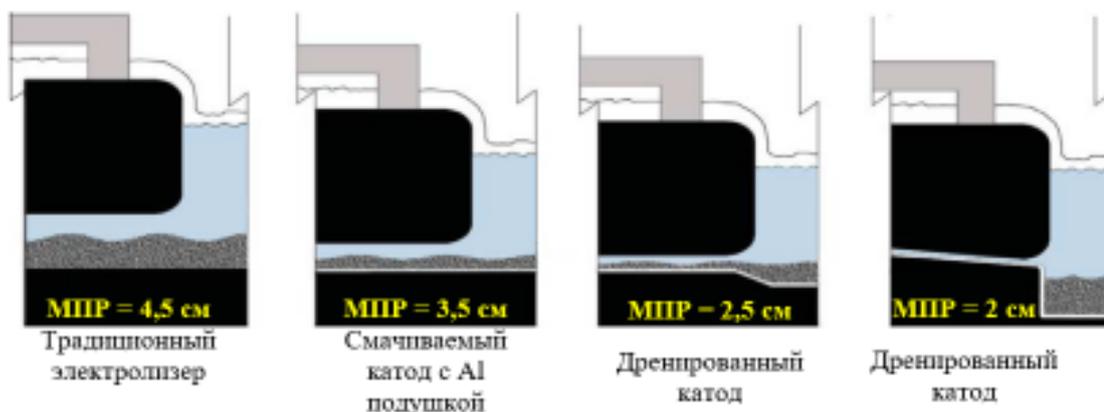


Рисунок 1.8 – Концептуальные схемы электролизеров с дренированным катодом [4]

В свою очередь, снижение МПР становится возможным за счет удаления электролитной прослойки между слоем жидкого алюминия и катодом за счет приобретения его поверхностью фундаментального свойства – смачиваемости алюминием. Это свойство дает возможность уменьшать слой алюминия на подине до его полного дренирования.

Карбидообразование и прослойка электролита

Первые указания на возможное присутствие пленки электролита между алюминием и подиной были сделаны по результатам лабораторных [28] и промышленных [29] наблюдений. Насыщенная растворенным карбидом пленка электролита замещается "свежим" электролитом. Поэтому износ катода в значительной степени будет зависеть от конвекции расплавов, которая инициируется электромагнитным полем. Кроме того, циркуляция электролита в тонком слое между жидким Al и катодными блоками поддерживается эффектом Марангони – переносом массы вдоль границы раздела между двумя жидкостями из-за градиента поверхностного натяжения между алюминием 819 мН/м и электролитом 102 мН/м при 965°C [30].

Позднее, присутствие электролитной прослойки на межфазной поверхности между алюминием и катодом обсуждалось несколькими исследователями, изучавшими механизм карбидообразования и износа углеродных блоков в электролизерах [31, 32]. Прямого подтверждения существования прослойки электролита на межфазной границе не получено.

Vasshaug с сотрудниками по результатам лабораторных исследований указывали на возможность растворения карбида алюминия в пленке электролита между алюминиевой подушкой и поверхностью углеродного катода [33]. Однако явных доказательств наличия электролитной прослойки на межфазной поверхности катод-Ме экспериментами не обнаружено.

В другой работе [34] предпринималась основательная попытка исследовать гипотезу о присутствии на поверхности катода карбида алюминия Al_4C_3 и тонкой электролитной прослойки между углеродной подиной и подушкой алюминия. В лабораторных условиях инструментально было показано, что в отсутствие катодной поляризации между алюминием и катодом прямой контакт отсутствует. Это свидетельствовало о наличии Al_4C_3 и прослойки электролита, что соответствовало потерям напряжения около 120 мВ между слоем алюминия и графитовым тиглем (был подключен к отрицательной клемме вольтметра). Исключение из этой цепочки 10-15 мкм слоя карбида алюминия Al_4C_3 (протыкание слоя заостренным электродом) зафиксировало перепад напряжения около 80 мВ, соответствующий потерям напряжения в прослойке электролита. Попытки произвести подобные замеры при электролизе в укрупненной лабораторной ячейке и на промышленной ванне не выявили четкого присутствия карбида алюминия и электролита между катодом и подушкой алюминия. Сделано предположение, что в промышленных электролизерах с большой площадью подины и циркуляцией расплавов сплошной прослойки электролита под подушкой алюминия не существует. Но присутствует дискретная прослойка, которая постоянно меняет свое расположение и контакт между алюминием и углеродным катодом. Именно ее присутствие было зарегистрировано на одном из электродов в виде ступеньки напряжения около 80 мВ. Эти результаты дают основания говорить о наличии блуждающей прослойки электролита между алюминием и углеродной подиной и об отсутствии смачивания между ними.

При аутопсии катодов автор [35] наблюдал стратифицированные слои карбида алюминия всегда под слоем электролита и алюминия, которые защищали Al_4C_3 от окисления.



Рисунок 1.9 – Слой карбида алюминия на поверхности углеродного катода (светлый). Слой осадка (электролит, глинозем и металл) покрывает слой карбида [35]

Толщина слоя Al_4C_3 составляла не более 200 мкм. Эти слои обладали высокой пористостью и заполнены электролитной фазой. Только тонкие прослойки (менее 20 мкм) карбида алюминия визуально казались плотными.

По данным King and Dorward [36] удельное сопротивление плотного Al_4C_3 составляет 216 Ом·см. Это значение на 6 порядков выше сопротивления углеродных блоков [37], но далеко от изолятора (Рисунок 1.10). При плотности тока 1 А/см² потери напряжения в плотном 1 мкм слое карбида алюминия составят 25 мВ.

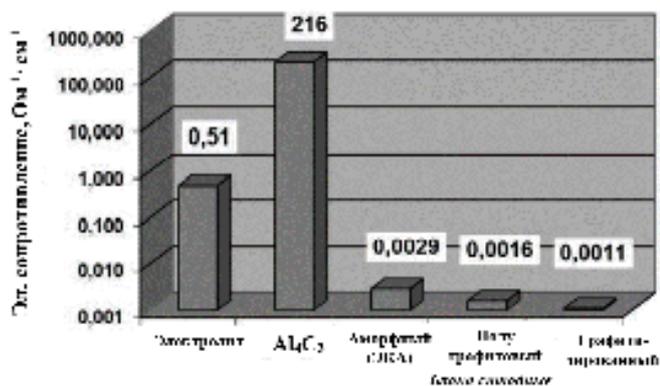


Рисунок 1.10 – Сравнение удельного сопротивления электролита, блоков катодных и карбида алюминия [37] (Al_4C_3 по данным [36])

Большое число образцов от катода обнаруживали присутствие тонкой прослойки электролита между алюминием и поверхностью подины.

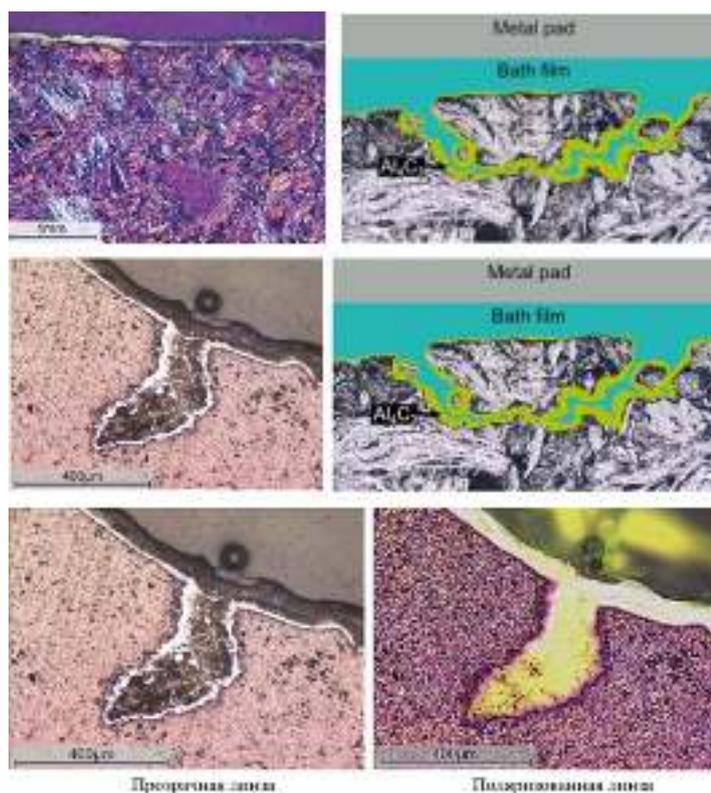
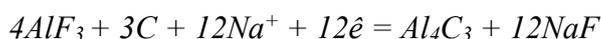


Рисунок 1.11 – Поляризованная микрофотография поверхности подины и схема присутствия слоя электролита и Al_4C_3 под металлом и в поре [35]

Масштаб на фото позволяет оценить толщину электролитной прослойки переменной толщины от 50 до 100 мкм.

На основании установленного преобладающего механизма электрохимического образования и растворения карбида алюминия [30, 38 - 40]



и наблюдений за формированием Al_4C_3 на поверхности и в порах углеродного блока позволили автору [35] представить этот механизм в графическом виде

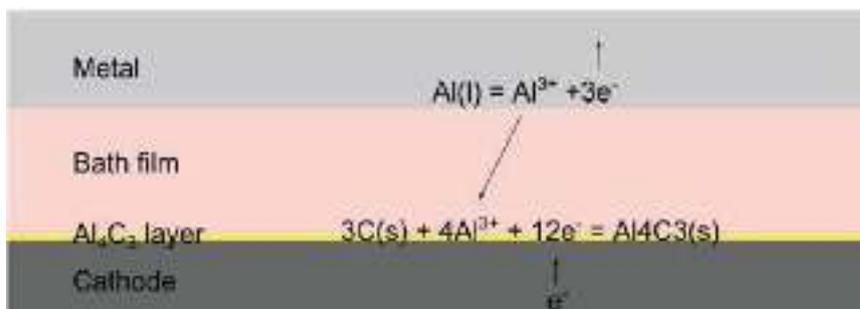


Рисунок 1.12 – Электрохимическое формирование Al_4C_3 на межфазной поверхности катод – прослойка электролита [35]

Как следует из Рисунок 1.12, механизм карбидообразования основан на анодном растворении алюминия на межфазной поверхности Al–прослойка электролита и стабильных поставок Al^{3+} ионов к поверхности углеродного катода. Градиент потенциала через слой карбида будет движущей силой для этого электрохимического механизма износа.

В соответствии с концентрационной реакцией износа катода, стандартный потенциал (E°) равен нулю, а реверсивный (равновесный) потенциал зависит от концентрационного градиента в электролите. Было установлено, что катодное перенапряжение для электрохимического растворения углерода близко к 100 мВ и преодолевается, поскольку катодный углерод и алюминий в промышленном электролизере катодно поляризованы.

В работах [41, 42] методом численного моделирования исследовалась скорость образования карбида алюминия и износа катода алюминиевых электролизеров. Авторы группы разработали динамическую модель образования карбида алюминия на поверхности катода в зависимости от его физических свойств и толщины слоя, толщины электролитной пленки, а также падения напряжения в этих слоях.

Область между подушкой расплавленного алюминия и углеродным катодом рассматривалась как малая "локальная электролитная ячейка", включающая нижнюю поверхность алюминиевой подушки, пленочный слой электролита, слой карбида алюминия и углеродный катод. Рисунок 1.13 поясняет использованную расчетную модель и электрохимические реакции в пленке электролита.

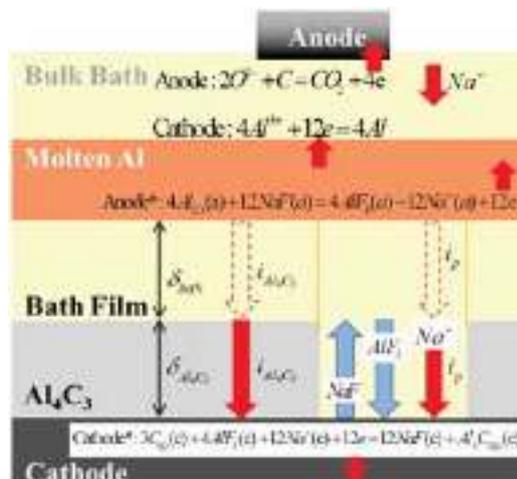


Рисунок 1.13 – Электрохимические реакции в пленке электролита и поре, и соответствующей электрической схеме [42]

В модели предполагается, что формирование карбида алюминия на поверхности катодного углерода преимущественно происходит по электрохимическому механизму. Скорость его образования пропорциональна проходящему току через "локальную электролизную ячейку", в которой действует закон Ома электрохимической реакции. Учитываются также результаты исследований поверхности раздела между алюминием и углеродным катодом, где формирование карбида алюминия ускоряется в присутствии криолита и зависит от локальной толщины его слоя [43 - 45]. В этой модели нижний слой алюминиевой подушки и противоположный ей углеродный катод – "локальный анод" и "локальный катод" соответственно.

По данным авторов [37], насыщенный карбидом алюминия электролит с $KO=3$ имеет сопротивление на 2 – 2,5 % выше в сравнении с сопротивлением чистого электролита. Перепад напряжения ΔU в пленке электролита и слое карбида алюминия, не может быть прямо измерен в действующих электролизерах Холл-Эру. По расчетам авторов при толщине пленки электролита от 1 мм до 10 мкм [35] равновесная толщина слоя карбида алюминия была вычислена по вариантам 8, 12 и 25 мкм при перепадах напряжения 0.130, 0.300, и 0.500 В соответственно. Толщина электролитной и карбидной прослойки действует как критический фактор на распределение плотности тока в подине электролизера.

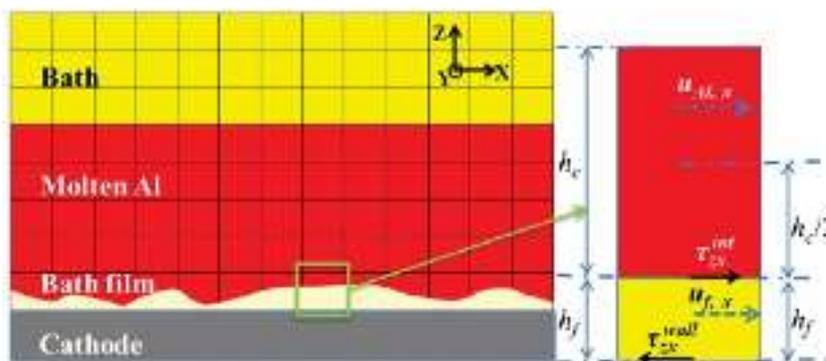
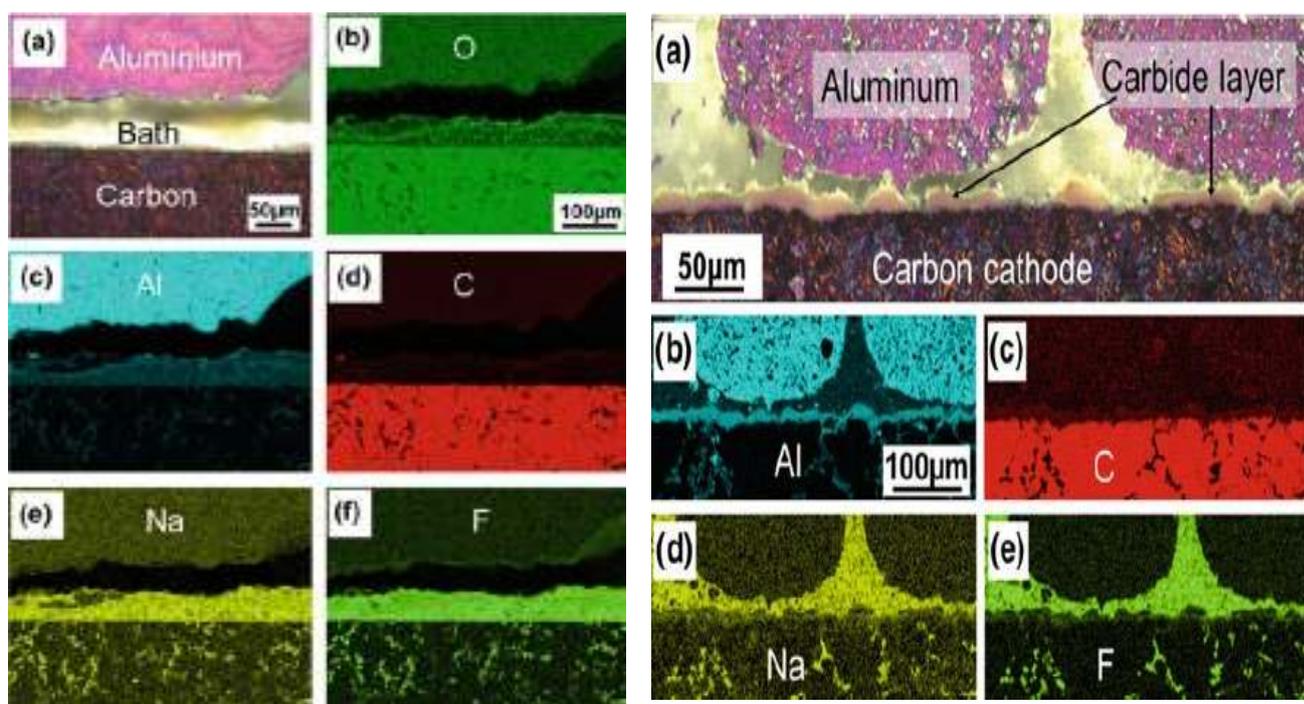


Рисунок 1.14 – Виртуальная электролитная прослойка над поверхностью катода

Адвекция играет важную роль в распределении карбида алюминия в электролитной прослойке. Проведенный анализ по результатам модельных расчетов указывает на развитие и поддержание слоя Al_4C_3 на поверхности катода по механизму формирования и непрерывного растворения в примыкающей электролитной пленке, расположенной между катодом и подушкой алюминия. Растворенный в электролитной прослойке карбид алюминия частично растворяется в алюминии, частично переносится в общий объем электролита через периферийный в основании подовой настывли осадок на катоде.

Дальнейшие исследования механизма образования карбида алюминия на поверхности катода при 980°C [46] подтверждают наличие прослойки электролита между алюминием и углеродной подложкой. Присутствие этой прослойки авторы наблюдали как при отсутствии, так и при наложении катодной поляризации.



без поляризации в течение 3 часов

после поляризации в течение 35 мин

Рисунок 1.15 – Поляризованное световое изображение и карты интерфейса Al/C

Было показано, что электрохимическое образование карбида алюминия происходит значительно быстрее по сравнению с химической реакцией. Образование слоя Al_4C_3 путем прямой химической реакции между элементами без электролиза было обнаружено через 3 дня, в то время как на поляризованном катоде слой карбида алюминия наблюдался уже через 35 минут электролиза.

В другом исследовании [47] при изучении влияния типа катодных блоков на образование осадков на границе раздела алюминий-катод было обнаружено накопление осадков без подачи оксида алюминия. Высказано предположение, что транспортировка осадка от боковых настывлей в центральные зоны катода происходит в прослойке электролита между алюминием и

углеродным катодом. Подтверждением тому приводятся результаты лабораторного эксперимента – поперечное сечение ячейки после испытаний.



Рисунок 1.16 – Поперечное сечение ячейки после испытаний [47]

1.2 Развитие технологии дренированных катодов

Использование в действующем производстве электролизеров по обычной технологии, но со смачиваемым катодом, могут решить проблему образования осадков на подине и чрезмерно большого количества незавершенного производства в шахте катода, то есть сокращение слоя алюминия на подине. Позволит стабилизировать технологический процесс и повысить технико-экономические показатели за счет равномерного токораспределения по основным узлам ванны, выравнивания катодной поверхности расплавленного алюминия, улучшения магнитогидродинамической обстановки. Но главное, эта концепция дает возможность снизить расход электроэнергии, уменьшить затраты на ошиновку [48].

Еще большие экономические дивиденды могут быть получены при запуске в серию электролизеров с дренированным катодом, т.е. с тонким распределенным слоем алюминия на смачиваемой подине и уменьшенным междуполосным расстоянием анод-катод (МПП). Но прежде необходимо решить проблему создания смачиваемой катодной поверхности. Именно эта проблема и задача, поставленная в середине 20-го века, до сих пор не нашла своего решения на индустриальном уровне. В настоящее время коммерческих материалов для массового монтажа смачиваемых катодных устройств промышленных электролизеров не существует.

О инертных катодных материалах заговорили в 1950-х. Опубликованные в период 1952-1957 годы французские и английские патенты The British Aluminum Company Ltd (BACO) под авторством Ransley [49] стали сигналом ведущим алюминиевым компаниям к интенсивной поисковой и исследовательской работе по замене угольных катодных материалов на более стойкие в агрессивной среде тугоплавкие огнеупорные материалы (RHM).

Базовый английский патент Ransley 1958 года с приоритетом 1954 года [49], а затем и его американский вариант [51], опубликованный в 1962 году, представляют преимущества работы электролизеров на низком МПП, в том числе с дренированным катодом без слоя алюминия на поверхности подины. В патентах Ransley описывает электролизеры с катодными узлами из борида титана, смеси карбида титана и борида титана, в котором борид титана присутствует в соотношениях от 5 до 25 % по массе, а также из боридов и карбидов циркония, тантала и ниобия.

При этом в формуле патента фиксируется растворимость диборида титана до содержания в алюминии титана от 10 до 50 ppm и бора от 10 до 30 ppm. Растворимость титана в алюминии из композиции TiC-TiB₂ составляет от 400 ppm для чистого TiC до 50 ppm для TiB₂.

В эти же 50-е годы Kaiser Aluminum патентует компактные изделия на основе тугоплавких материалов [50]. В этом патенте 1959 года Lewis описывает применение боридов, карбидов и нитридов титана, циркония, ванадия, тантала, ниобия и гафния в качестве отрицательного проводника для алюминиевых электролизеров в виде пластин или стержней 18, погруженных в слой расплавленного алюминия 14 (см. Рисунок 1.17).

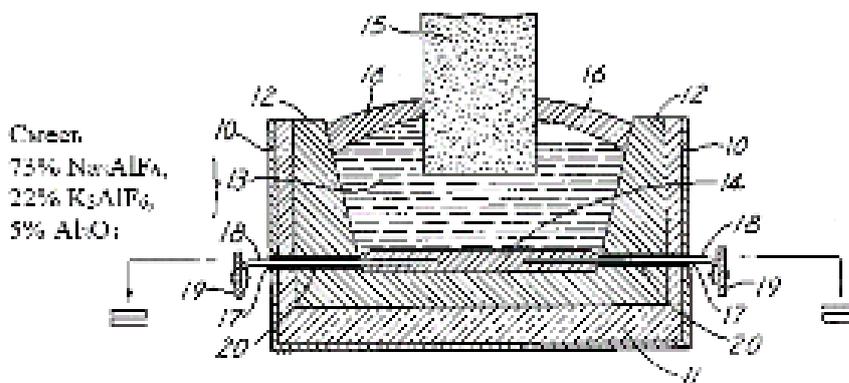


Рисунок 1.17 – Схема электролизера с катодными тугоплавкими материалами [50]

Их применение обосновано автором необходимостью замены углеродного катода материалами, которые способны устойчиво работать в калиевых электролитах и алюминии при температуре около 940°C. Именно низкая температура декларируется главным преимуществом способа электролиза. Другим достоинством является возможность футеровки ванны углеродными катодно неполяризованными материалами, что обеспечивает их коррозионную устойчивость в калиевых электролитах.

В следующем патенте Kaiser Aluminum [52] авторы Lewis и Hildebrandt раскрывают конструкцию электролизера с дренированной поверхностью катода. Дренирование катода достигается наклоном смачиваемой алюминием поверхности, выполненной из электропроводной композитной смеси огнеупорных тугоплавких соединений с не менее чем 5% углерода.

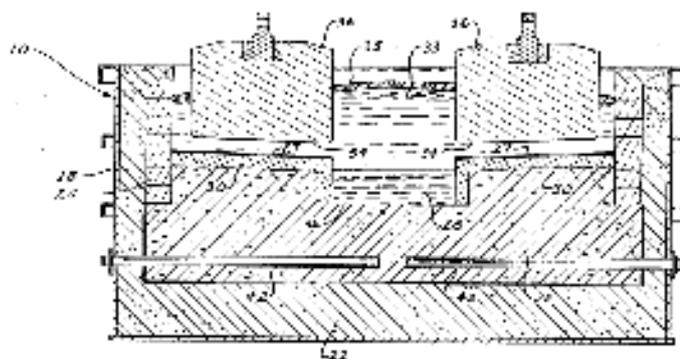


Рисунок 1.18 – Электролизер с дренированным катодом [52]

Обязательным условием стабильности этого покрытия является его ограниченное до 3% расширение и низкая растворимость в алюминии. Предполагается, что этими свойствами обладают карбиды, бориды, силициды и нитриды переходных металлов. Предпочтительными являются бориды титана и циркония. Утверждается, что наклон катода около 2° обеспечивает наличие на поверхности только тонкого стабильного слоя алюминия, что дает возможность существенно снизить МПП до 1,25 – 2,54 см и уменьшить потери мощности.

Хотя с 1962-го года качество тугоплавких металлов и особенно горячепрессованных изделий из TiB_2 улучшилось, трещинообразование, связанное с межзеренной коррозией, оставалось основной проблемой. Качественные, бездефектные и высокоплотные TiB_2 растрескивались после шести месяцев работы в электролизёрах. В конце 60-х развитие компактных боридных изделий было приостановлено.

С 1983 по 1987 Alcan International Ltd. и Eltech Systems Ltd. объединились в развитии RHM катодов и не угольной футеровки электролизёров. Три доклада было представлено в 1987 году на TMS-AIME конференции, где описывалась технология и испытательная программа [53, 54]. Представлено много патентов по этой тематике. Интересно, что экономические расчеты объединенной команды показали эффективность применения тугоплавких смачиваемых материалов в случае отсутствия углеродной футеровки, при повторно используемой подине электролизёра и катодных покрытиях из RHM. То есть, была повторена концепция построения электролизеров Reynolds конца 50-х начала 60-х [49] с некоторыми конструктивными изменениями катодов.

В 1970-х годах основным сдерживающим фактором для использования TiB_2 в качестве катода была большая стоимость примерно 55 \$/кг по сравнению с традиционными углеродистыми композициями, стоимость которых составляла около 1,32 \$/кг, а также ее чувствительность к тепловому шоку. Авторы способа [55] предлагают решить эту проблему созданием специальной TiB_2 -углеродной композиции (TiB_2-C), смачиваемой алюминием. При этом появляется возможность уменьшить анод-катодное расстояние МПП до 2 см, в результате чего экономия электроэнергии составит 20%.

Great Lakes Research Corporation (GLRC) развивала два запатентованных титан диборид-графитовых продукта с 1980 года. В течение 1985 и 1986 годов GLRC и RMC кооперировались в ценодоловой программе с Mellon Institute's Center по заказу Metals Production (R&D Application Center Electric Power Research Institute (EPRI)). В этих исследованиях изучались изделия GLRC из TiB_2-G в виде пластин и цилиндров, которые испытывались в электролите и алюминии электролизёров Reynolds в течение десяти месяцев [56]. Показано, что эти материалы имеют хороший потенциал для использования и функционирования в течение длительного периода в агрессивной среде алюминиевого электролизёра. Представленный в 1987 году на TMS-AIME

доклад обсуждает подход GLRC в катодной технологии использования TiB_2 элементов и описывает более детально коммерческие испытания 1985-86 годов [57].

Исследование GLRC материалов TiB_2-G и их применение в качестве смачиваемых катодных элементов в электролизёре продолжилось в период 1987–1990 годов по совместной программе с RMC и DOE (министерство энергетики США). Пилотный электролизёр 2,8 кА работал с элементами грибовидной формы диаметром 6 и 10 дюймов [58] при 965-975°C, плотности тока 1,3 а/см², рабочем напряжении 5,5 В и МПР 2,5 см.



Рисунок 1.19 – TiB_2-G катодный элемент (площадка 165 x 241 мм, стержень 76 мм в диаметре)

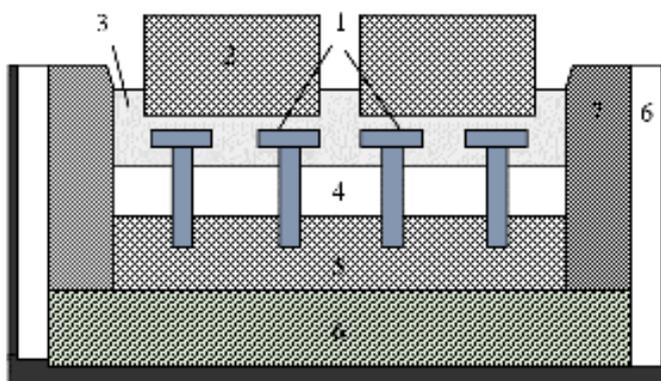


Рисунок 1.20 – Схема электролизёра с TiB_2-G элементами
1 – TiB_2-G ; 2–6 – анод; электролит; алюминий; катод; термоизоляция; боковая футеровка

Выводы этих испытаний, следующие:

- Материал обладает отличными термоударными свойствами
- Продемонстрирована приемлемая скорость износа.

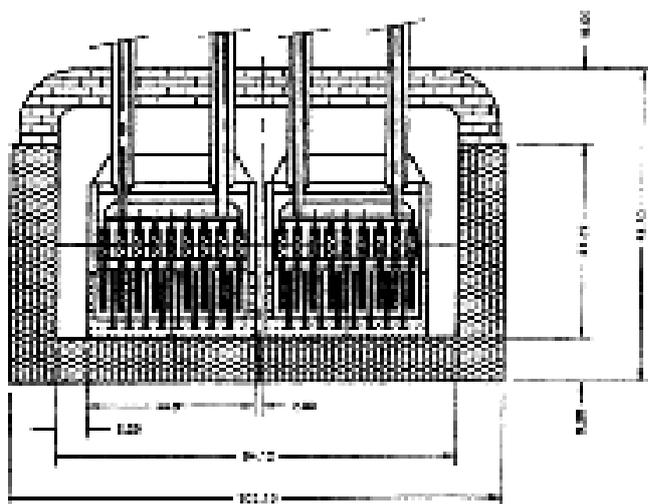
Но указывается, что карбидокремниевые держатели TiB_2-G катодов разрушались в контакте с криолитом.

Свою активную работу по разработке электролизёров нового поколения Alcoa по заказу министерства энергетики США (DOE) продолжила почти одновременным запуском двух программ исследований. Первая из них "Программа совершенствования анодов и катодов" разделена на несколько фаз. В течение 1 фазы программы Alcoa развивала концепцию коммерческого электролизёра с вертикальными инертными электродами с целью снижения энергопотребления на 30%. Специалисты Alcoa считают, что только совместное использование малорасходуемых анодов и смачиваемых катодов вертикального расположения с МПР=2,5 см, напряжением на электролизере 3,8 В даст возможность уменьшить удельный расход электроэнергии с 15,8 до 12,8 кВт·ч/кг Al, а стоимость производства алюминия на 13%. И это будет главным шагом к достижению долгосрочной цели 11,0 кВт·ч/кг Al, которая возможна при напряжении на электролизёре 3,4 В и МПР около 1-1,2 см.

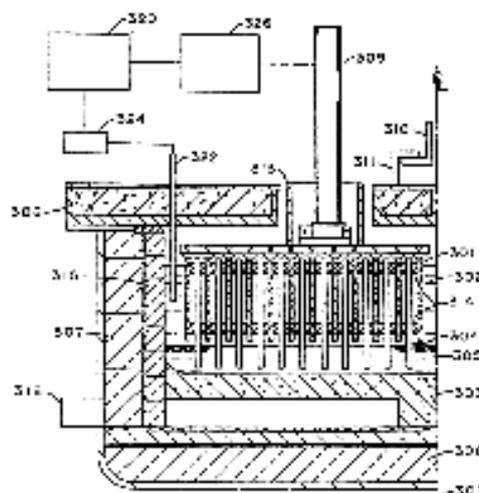
На второй стадии работы испытаниями двух пилотных электролизёров на 1-5 кА решались конструктивные и технологические вопросы (Рисунок 1.21а).

В процессе третьей фазы испытаниями трех пилотных электролизёров [60] решались материальные проблемы электродов, возникших на предыдущих стадиях работы. Одни из них связаны с совершенствованием состава керметных анодов $\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4\text{-Cu}$, другие со стабильностью смачивания катодов алюминием.

Что касается катодной части проекта, исследователи столкнулись с проблемой плохой смачиваемости катодов алюминием в процессе работы электролизёров. Было высказано предположение, что на стадии изготовления и разогрева произошло окисление поверхности катодных пластин. В этой связи далее производили исследования смачиваемости TiB_2/C катодных материалов.



а) Схема электролизера 1 [60]



б) Схема электролизера 2 [59]

Рисунок 1.21 – Схема электролизера Alcoa с вертикальными электродами

В [59] представлена конструкция электролизера с вертикальными электродами (Рисунок 1.21б). Эта конструкция имеет аноды и катоды, расположенные в виде чередующихся плоских пластин, подвешенных в ванне расплавленного электролита, причем катодные пластины проходят через расплавленный алюминий. Электролит состоит из 64 мас. % фторида алюминия и 36 мас. % фторида натрия для работы при более низкой температуре ($750\text{-}850^\circ\text{C}$). Катод - углерод, а анод - металлокерамика с около 17% меди, остальная часть - оксид никеля и оксид железа.

Сравнение этого дизайна и дизайна Hall-Héroult подразумевает, что существует множество конфигураций для решения одной и той же основной технологии и что новый проект имеет потенциал для повышения производительности, более низкого уровня обслуживания и сокращения выбросов загрязняющих веществ. Возможно, передовые керамические материалы могут обеспечить улучшенный дизайн, который невозможен с использованием предыдущих материалов.

В другой программе Alcoa кооперировалась с Kaiser Aluminum и M/A Com (ранее Advanced Refractory Technologies, Inc.). Разрабатывалась концепция работы дренированного электролизёра с горизонтальным расположением электродов [61]. После лабораторной стадии изготовления и испытания компактных катодных материалов для работы в условиях пилотного электролизёра выбраны 312 материалов в виде плитки на основе TiB_2 с добавками углерода и новый материал Ti_3SiC_2 . Все эти изделия были смонтированы на углеродной подине пилотного 23 кА электролизера Kaiser в Мехе.



Монтаж катодных плиток

Работа электролизера

Рисунок 1.22 – Пилотный электролизер Alcoa 23-25 кА с горизонтальными электродами

Этот первый электролизер работал 21 день и предназначался для выбора наиболее стойких изделий и предварительной отработки технологии. Было установлено, что керамический катод позволяет работать в обычном (со слоем Me около 5 см, МПР=3,7 см) и дренированном (МПР=1,2 см) нормальном технологическом режиме.

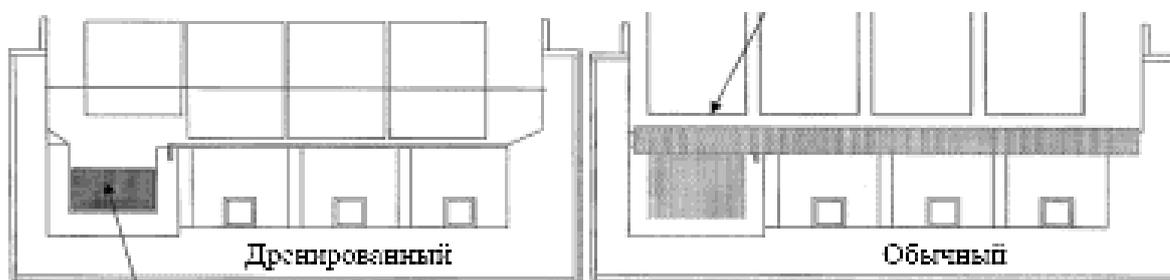


Рисунок 1.23 – Схема работы пилотного электролизёра в дренированном и обычном режимах

Отмечается высокое содержание титана в алюминии (0,2-0,4 %), что указывало на растворение материала катодного покрытия (как и ожидалось).



Рисунок 1.24 – Вид подины 1-го электролизера после периода работы 21 сутки
 Лучшим материалом для футеровки поверхности катода признан TiB_2 с небольшими добавками углерода.

В альтернативу компактным материалам и изделиям, имея в виду прежде всего их высокую стоимость и растрескиваемость, развивались смачиваемые катодные покрытия по трем различным направлениям:

- Композит TiB_2 на связке коллоидного раствора окиси алюминия (*Tinor™* and *Thicknor™*), развиваемый Moltech [62, 63, 64];
- плазменное нанесение на углерод, развиваемое SGL Carbon [65];
- покрытие TiB_2 на углеродсодержащей связке, осуществляемое Comalco.

Существуют многочисленные сведения о заводских испытаниях покрытий Moltech по улучшению параметров катодов, особенно по уменьшению натриевого внедрения [66]. Имеются публикации по плазменным покрытиям, но более интенсивно обсуждаются детали по испытанию покрытия Comalco [67], началу развития которого дал патент США 1968 года, выданный R. Lewis и R. Hildebrandt и принадлежащий Kaiser. Этот патент описывает RHM-углеродный композит на поверхности дренированного катода [52]. Наибольших успехов в развитии покрытий этого типа (TiB_2/C) добились в Martin Marietta Aluminum. Эта компания в 1984 году на конференции TMS-AIME представила TiB_2 -углеродное покрытие, испытанное на заводских электролизёрах с обычным уровнем металла [68]. Смесь TiB_2 , углеродного материала и других составляющих в виде пасты наносилась толстым сантиметровым слоем на углеродную подину. Представленный Martin Marietta в 1985 году на конференции TMS-AIME доклад свидетельствует об испытаниях подобных электролизёров и преимуществах их работы, связанных с чистой подиной и улучшенным распределением тока [69].

После приобретения технологии Martin Marietta фирмой Comalco развитие этого покрытия продолжилось в течение более 10 лет. Существуют статьи о попытках коммерциализации технологии дренированных катодов в Австралии. Brown в 1998 году [67] сообщил об электролизёрах с дренированным катодом и покрытием, которое является комбинацией диборидных титановый частиц и углерода с новым фенольным связующим на основе смолы. Ключевое свойство покрытия – смачивание алюминием. Электролизёр был спроектирован на

силу тока 92 кА. Зафиксирован износ покрытия между 2 и 6 мм/год, что в потенциале означает его срок службы около 2000 дней, но опытные электролизёры (10 шт.) работали не более 700 дней. Достигнуто среднее потребление энергии 13,3 кВт·ч/кг Al при плотности тока 0,99 А/см².

Энергетический выигрыш, полученный Comalco при испытании электролизеров, показан на рисунке ниже [67]. Особый интерес представляет доказанная возможность восполнения дефицита тепла (из-за уменьшения МПР в дренажном электролизёре) путем увеличения серийного тока.

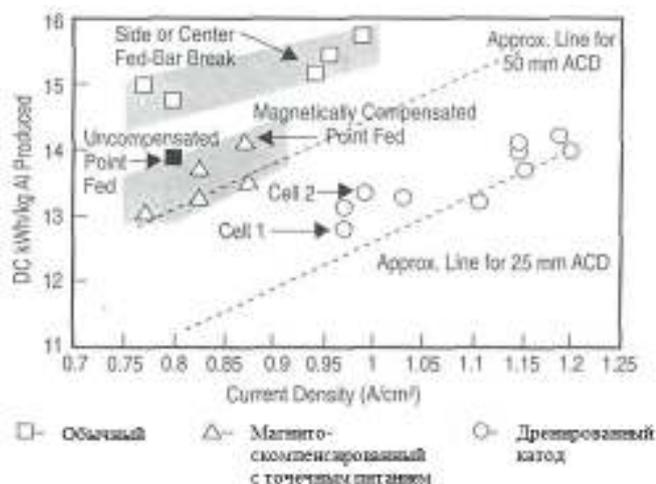


Рисунок 1.25 – Сравнение в расходе электроэнергии существующих технологий электролиза с дренажным электролизёром (Comalco [67])

Но нужно учитывать, что с увеличением серийного тока возможная выгода может уменьшиться из-за таких последствий как увеличение падения напряжения в катоде, анодных штангах, в соединительных узлах ошиновки.

Кроме того, в данном отчете явным образом не указывается на случаи полной деградации покрытия. Но отмечается, что состав и свойства покрытия TiB_2/C могут подбираться для создания на подине густого и вязкопластического слоя частиц. То есть заранее предусматривается и это оговаривается одним из пунктов патента Comalco 1997 года [70], что покрытие будет деградировать с образованием слоя суспензии Al/TiB_2 . Предполагается, что этот тонкий слой между углеродной поверхностью и алюминием имеет защитно-смачивающие свойства. Но в примерах реализации этого патента указывается, что проводимые аутопсии катодов опытных электролизёров после работы в течение 8 месяцев с предварительно созданным TiB_2/C покрытием указало на существование смачиваемого слоя суспензии Al/TiB_2 на поверхности деградирующего композитного покрытия. Именно это наблюдение и послужило поводом к созданию патента. Но оно же свидетельствует о разрушении TiB_2/C покрытий не более чем через 8 месяцев.

В 2000 году Credit Suisse First Boston Corporation публикует обзор наиболее значимых разработок инертных анодов и смачиваемых катодов мировыми производителями алюминия. Анализируя состояние и кондиции этих разработок, автор [71] объявляет неизбежной

"Алюминиевую революцию" в течение 5-10 лет и предвещает модернизация заводов с переходом на технологию, использующую инертные электроды. Прогнозируется значительное снижение себестоимости металла. В частности, вклад электролизёров с дренированными катодами в снижение себестоимости составит до 250 \$/т алюминия (20-25% от себестоимости в 2000 году). Но, по сути, значимыми и успешными, опробованными на большом количестве пилотных электролизёров, можно считать смачиваемые покрытия дренированных катодов Moltech и Comalco. И именно поэтому высказывается предположение, что Comalco первыми объявят о коммерческом использовании дренированных катодов через 12-18 месяцев, т.е. в 2002 году.

Не менее значимые прогнозы относительно дренированных катодов делают авторы обзора 2002 года [3] - «...если такие катоды позволят увеличить избыток фтористого алюминия до 15%, а температуру снизить до 940°C, то станет возможным достичь и выхода по току в 97%. Если покрытие на основе TiB_2 позволит снизить напряжение в катоде вдвое, а межэлектродное расстояние сократить до 22 мм, то энергопотребление составило бы 11 кВт·ч/кг Al».

Не отрицая перспектив развития дренированных катодов, J. Keniry [72] высказывает критические соображения по их жизнеспособности: «Дренированный электролизер подвергает углеродный компонент покрытия агрессивному воздействию электролита, что приводит к его разрушению. Степень износа должна быть относительно равномерной по всему электролизеру, а любое локальное разрушение покрытия из-за особенностей конструкции, пуска или методов эксплуатации может неблагоприятно воздействовать на ресурс всего электролизера. Хотя электролизеры с дренируемыми катодами доказали свою жизнеспособность, их промышленное применение вызывает сомнения до тех пор, пока не будет увеличена экономическая прибыль, чтобы компенсировать операционный риск».

Следует признать, что ни одним из мировых алюминиевых производителей и научно-исследовательских центров эти вопросы пока еще не решены полностью и окончательно. Чтобы заполнить этот пробел, объявлена новая алюминиевая революция – создание новой компании анонсировано электронным изданием международного научного журнала "Nature" в мае 2018 года [73].



Рисунок 1.26 – Рекламная заставка компании Elysis Ltd. [<https://elysis.com>]

Алюминиевые гиганты Alcoa Corporation и Rio Tinto Aluminum объявили о создании совместного предприятия Elysis, которое займется внедрением экологически чистой технологии инертных

электродов – анодов и катодов. Специалисты компании утверждают, что новая разработка сократит эксплуатационные расходы на 15% и увеличит выпуск алюминия на такой же процент.

Основанная в Монреале (Канада) к 2024 году Elysis планирует внедрить революционную технологию на территории Канады, называя ее «малоуглеродистой». Переход всех заводов в Канаде на подобную технологию позволит снизить выбросы примерно на 6,5 миллионов тонн в год. Для реализации проекта Elysis привлек в общей сложности 120 миллионов долларов, в том числе Alcoa и Rio Tinto будут инвестировать \$43 млн., Apple – 13 млн. USD и правительств Канады и Квебека остальное. Премьер-министр Канады Джастин Трюдо назвал этот случай «поистине историческим днем для алюминиевой промышленности».

Принимая во внимание очередную революцию, развитием которой компания Alcoa занимается около 35 лет, а российская компания UC Rusal находится у порога внедрения около 10 лет [74], для сокращения сроков этого процесса необходима поддержка существующим потенциалом и участием российских академических институтов.

В этой связи, для решения проблемы, но эволюционным путем необходимо исследовать все аспекты и возможные направления создания смачиваемых объемных материалов или покрытий в катодной конструкции электролизеров. И прежде всего, изучить существующий накопленный опыт получения исходных сырьевых компонентов, методов и особенностей синтеза диборида титана и применения его в конструктивных элементах электролизеров.

1.3 Получение диоксида титана

Диоксид титана TiO_2 является основным исходным компонентом для получения диборида титана. Особенности его полиморфных превращений позволяют применять специальные методы подготовки реакционной смеси к синтезу TiB_2 . Поэтому к этому соединению прилагаем повышенное внимание.

Первичное производство и применение диоксида титана развивалось в качестве белого пигмента для красок, придания цвета пищевым продуктам, для косметических препаратов, зубных паст, полимеров [75]. Сообщение в 1972 году Fujishima и Honda о фотоэлектрохимическом расщеплении воды оксидом титана TiO_2 с образованием H_2 и O_2 [76] открыло большие перспективы для полупроводниковых материалов в преобразовании солнечной энергии. Другие экологические приложения, такие как самоочистка плиток, стекла и окон, очистка воздуха, обработка воды, дезодорация и стерилизация, также вызвали большой интерес потребителя.

1.3.1 Промышленные способы получения TiO_2

Исходным сырьем для производства диоксида титана является продукция горно-обогатительных предприятий (титансодержащий, чаще всего ильменитовый $FeTiO_3$ концентрат). Существуют два промышленных способа получения TiO_2 :

1. Сульфатный или сернокислотный (из титаносодержащего концентрата);
2. Хлорный или хлоридный (из тетрахлорида титана);

Стадии процессов получения TiO_2 подробно рассмотрены в [77, 78]. Обе формы пигмента диоксида титана - рутильная и анатазная - могут быть получены любым из этих способов.

Сульфатный процесс

Сульфатный способ был внедрен в промышленность в 1931 году для производства анатазной формы диоксида титана, а в 1941 – рутильной формы. Технология производства диоксида титана этим методом основана на обработке ильменита серной кислотой.

Процесс начинается с расщепления мелко измельченного сырья в экзотермической реакции с серной кислотой.



Полученный оксисульфат титана гидролизуют до оксигидрата титана путем нагревания прозрачного раствора паром при 95-110°C.



Таким образом, в результате ряда химических реакций, включающих в себя химическое восстановление, очистку, осаждение, промывание и кальцинацию, образуется базовый диоксид титана с необходимым размером частиц. Недостатком процесса является большое количество отходов в виде железного купороса $FeSO_4$.

Кристаллическое строение контролируется в процессе ядрообразования и кальцинации. Полученный TiO_2 обычно имеет структуру анатаза, так как сульфатные ионы стабилизируют эту модификацию.

Процесс хлорирования

Хлорный способ промышленного получения рутильной формы диоксида титана был изобретен компанией DuPont (США) в 1950 году и стал доминирующим по причине возможности получения высококачественного пигмента с низким уровнем отходов.

Исходными материалами являются лейкоксен, рутил и синтетический рутил. Титановое сырье при пониженном давлении хлорируют с образованием промежуточных продуктов:



После стадий очистки тетрахлорид титана ($TiCl_4$) подвергается окислению при высокой температуре (1400 - 1500°C):



Этап окисления в хлорном способе позволяет лучше контролировать распределения частиц и кристаллическое строение.

Синтез TiO_2 в сильно неравновесных условиях, позволяющих получить его в ультрадисперсной форме, приводит к образованию оксида титана в метастабильной форме

анатаза, тогда как равновесной его формой является рутил. Образование же в сильнонеравновесных условиях мелкокристаллических продуктов является общей закономерностью процессов фазообразования.

Полученный промышленным способом TiO_2 обычно имеет смешанную структуру анатаза и рутила со средним диаметром частиц около 20 нм. Процесс хлорирования обеспечивает более жесткий контроль продукта, менее трудоемкий, избегает проблемы с отходами сульфата железа в больших масштабах и дешевле в эксплуатации. Недостатком является высокая температура процесса, что вызывает постоянные попытки совершенствования технологии.

В настоящее время масштабы применения в мире сульфатных и хлоридных способов примерно одинаковы. Если в 70-80 годах использовался преимущественно хлоридный способ, как экологически более чистый, то в последнее время в связи с совершенствованием технологии переработки концентратов сульфатным методом, созданием малоотходного производства, резким сокращением токсичных отходов, выпуском широкого спектра железооксидных пигментов и значительным снижением стоимости серной кислоты, предприятия стали шире использовать сульфатную технологию как экономически более выгодную, отвечающую экологическим требованиям.

1.3.2 Лабораторные способы получения TiO_2

В лабораторном масштабе диоксид титана готовится главным образом с использованием изопропоксида или алкоксидов титана в качестве предшественников. Алкоксиды титана ($Ti(OR)_4$) могут быть превращены в порошок TiO_2 различными способами, такими как золь-гель-метод, гидротермальный метод, химическое осаждение из паровой фазы, микроволновый метод, метод мицелл, сольвотермический метод и т. д.

В конденсированных системах наноразмерные кристаллы различных аллотропных модификаций диоксида титана получают двумя основными методами — гидротермальным синтезом и гидролитическим осаждением с последующей термообработкой. И в том, и в другом случае процесс синтеза состоит из трех основных стадий:

- Образование гидроксидной системы в результате обменной реакции;
- Дегидратация и полимеризация гидроксидной системы;
- Нуклеация и рост частиц кристаллических фаз.

1.3.2.1 Гидротермальный метод

Гидротермальный синтез обычно проводят в стальных сосудах под давлением, называемых автоклавами с тефлоновыми вкладышами или без них под контролируемой температурой и/или давлением с реакцией в водных растворах. Температуру можно повысить выше точки кипения воды, достигая давления насыщенного пара. Этот метод широко используется для производства мелких частиц в керамической промышленности.

Нанокристаллические порошки диоксида титана (IV) крупностью частиц в интервале 30-45 нм и площадью поверхности в диапазоне от 150 до 600 м²/г были получены гидротермальным синтезом геля $TiO_2 \cdot xH_2O$, который получали из водных растворов $TiOSO_4$, $TiOCl_2$, $TiCl_4$ и $TiCl_3$ химическим взаимодействием с 1М гидроксидом аммония [79].

В другой работе [81] в качестве предшественников использовали изопропоксид титана ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$), гидроксид аммония (NH_4OH) и азотную кислоту (HNO_3). Конечное значение pH раствора составляло 1, который обрабатывался при 80-100°C в течение 1-3 часов в гидротермальном сосуде. Фазовый переход, морфология и химический элементный анализ микропорошка диоксида титана (TiO_2) изучались рентгенофазовым анализом (XRD).

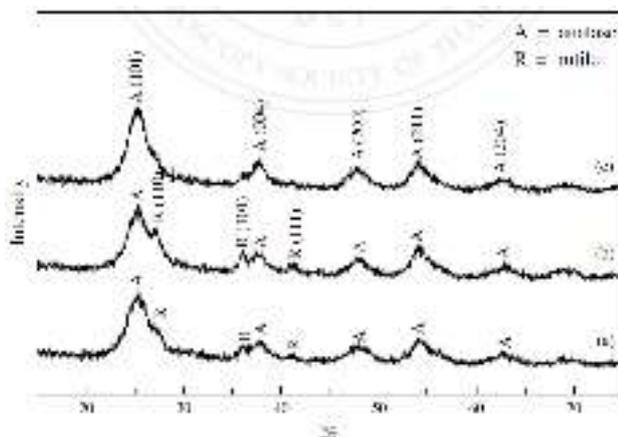


Рисунок 1.27 – Результаты XRD микропорошка TiO_2 , обработанного при (а) 80°C в течение 1 часа, (б) 80°C в течение 3 часов и (с) 100°C в течение 1 часа

Структуры анатаза и рутила были получены без стадии прокаливания. Чистый анатаз получен при 100°C в течение 1 часа. Диапазон размеров частиц составлял 0,3-0,4 мкм с агломератом и неправильной формой.

В работе [82] коллоидные растворы диоксида титана (TiO_2) получали из оксохлорида титана ($TiOCl_2$) гидротермической обработкой. Получение этих суспензий проводили при различных значениях pH. Время и температуры гидротермической обработки варьировались. Обнаружено, что время, температура, а также значение pH существенно влияют на физические свойства и фотокаталитическую активность суспензий TiO_2 . Изменение времени гидротермической обработки оказало сильное влияние на размер кристаллитов и частиц. С увеличением времени уменьшается размер частиц, что вызывает увеличение фотокаталитической реактивности этих суспензий. Значение pH исходного раствора влияет на кристалличность, стабильность и фотокаталитическую активность. Создание чистого анатаза осуществили в основных условиях, тогда как кислотные условия привели к образованию смеси рутила и анатаза. Образцы, обработанные в течение 48 часов были более стабильными и имели самую высокую активность.

Таким образом, при гидротермальном синтезе стадии образования гидроксидной системы, ее дегидратации и полимеризации с последующей нуклеацией и ростом частиц протекают одновременно в жестких условиях. В зависимости от значений физико-химических параметров образуются различные кристаллические фазы TiO_2 — брукит, анатаз, рутил.

1.3.2.2 Золь-гель-метод

Этот метод является одним из наиболее распространенных способов синтеза диоксида титана, т.е. проведение гидролиза предшественников (алкоксидов и неорганических солей титана) в водном растворе. Первичными продуктами реакции в кислой среде ($pH=1-6$) могут быть соли переменного состава, повышение pH среды ведет к образованию гидратированных форм диоксида титана ($TiO_2 \cdot nH_2O$). Данный метод позволяет осуществлять варьирование широкого спектра параметров синтеза, тем самым позволяя получать наноразмерные частицы с заданными структурными, дисперсными и морфологическими свойствами.

Наиболее широко распространен золь-гель метод по получению наночастиц диоксида титана путем гидролиза предшественника, содержащего титан в степени окисления (+4). Этот метод удобен тем, что благодаря варьированию разных параметров синтеза в довольно мягких условиях: водная среда, небольшой температурный диапазон ($0-100^\circ C$), pH среды, можно получать наночастицы диоксида титана с различной структурой, размером, текстурными характеристиками и морфологией [84 - 91]. Данный процесс обычно проходит через этап гидролиза алкоксида титана (IV), катализируемого кислотой, с последующей конденсацией. Образование трёхмерных полимерных скелетов с близкой упаковкой является результатом развития $Ti-O-Ti$ цепей. Развитию $Ti-O-Ti$ цепочек благоприятствует низкое содержание воды, медленное протекание гидролиза и избыток алкоксида титана в реакционной смеси. Плотно упакованные частицы первого порядка можно получить из образовавшегося трёхмерного скелета геля. Образованию $Ti(OH)_4$ способствует быстрый гидролиз при среднем количестве воды. Присутствие большого количества $Ti-OH$ и недостаточное развитие трёхмерных полимерных скелетов приводит к образованию рыхлых частиц первого порядка.

Помимо алкоксида титана, различные предшественники, используемые для синтеза TiO_2 , представляют собой тетрагидротитанат, трихлорид титана, титановый сульфат, бутадиен титана, тетрабутилортотитанат и т. Д. Краткое описание литературного статуса синтеза TiO_2 с использованием алкоксида титана и $TiCl_4$ приведено в таблицах Таблица 1.1 и Таблица 1.2 соответственно.

Таблица 1.1 – Краткий литературный статус синтеза TiO_2 с использованием алкоксида титана в качестве Прекурсора

Методы синтеза	Основа	Ссылка
Золь-гель метод путем смешивания триэаноламина и изопропоксида титана (TIP) $C_{12}H_{28}O_4Ti$ и $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$	TiO_2 наночастицы	[92]
Золь-гель гидролиз и осаждение изопропоксида титана в этаноле с последующим прокаливанием или гидротермальной обработкой	Анализ и Рутил нанокристаллы	[93]
Гидролиз тетраизопропоксида титана (TTIP) в сухом пропанолe с азотной кислотой и уксусной кислотой	TiO_2 коллоиды	[94]
Гидролиз TTIP в ледяной уксусной кислоте в присутствии воды	Анализ TiO_2	[95]
Гидролиз и конденсация TTIP в этаноле с использованием азотной кислоты в качестве кислотного катализатора	TiO_2 мембраны	[96]
Измененный золь-гель способ от TIP, модифицированного уксусной кислотой для контроля реакций гидролиза и конденсации	Анализ TiO_2	[97]
Гидролиз TTIP в растворителе / воде в присутствии растворимого крахмала	Мезопористый TiO_2	[98]
Раствор $Ti(IV)$ н-бутоксидом этанола, предварительно гидролизованной в присутствии азотной кислоты, добавленной к деионизированной воде с последующим старением	Мезопористый TiO_2	[99]

Таблица 1.2 – Краткое описание литературного статуса синтеза TiO_2 с использованием тетрахлорида титана в качестве Прекурсора

Методы синтеза	Основа	Ссылка
Гидролиз $TiCl_4$ при $70^\circ C$ несколько часов	Рутил	[100]
Использование нано рутила в качестве зародышей для повышения скорости гидролиза $TiCl_4$	Рутил	[101]
Простое перемешивание в водной фазе $TiCl_4$ и HCl при низкой температуре	Лепестковые нанокристаллы рутила	[102]
Термогидролиз $TiCl_4$ при $100^\circ C$ в различных водных растворах	Смесь анатаза, рутила и брукита	[103]
Нагрев водного 1M раствора $TiCl_4$ при $80-150^\circ C$	Брукит и рутил TiO_2	[104]
Не гидролитическая золь-гель реакция $TiCl_4$ и бензольного спирта	Нанокристаллический анализ TiO_2	[105]
Гидролиз $TiCl_4$ в NH_4OH с последующим добавлением тиомочевины	N-S допированный TiO_2	[106]

Одним из вариантов золь-гель метода является осаждение из растворов соответствующих солей аммиаком, щелочами и карбонатами щелочных металлов. Исследователями было показано, что первичный размер частиц не зависит от природы осадителя и составляет около 4,5 нм [107]. Первичные частицы могут срастаться в агрегаты различных размеров, на это оказывает влияние много факторов, в частности – условия синтеза, которые могут регулироваться.

1.3.2.3 Влияние среды на получение оксида титана

Золи диоксида титана по классификации П. А. Ребиндера относятся к лиофобным системам, т. е. образованным принудительно в результате диспергирования и конденсации с пресыщением [108]. Для лиофобных систем характерен избыток поверхностной энергии, если она не скомпенсирована введением стабилизаторов. Из-за избыточной поверхностной энергии образуется двойной электрический слой на поверхности частиц. Этот слой состоит из двух частей. Одна часть примыкает непосредственно к межфазной поверхности и образует адсорбционный слой (слой Гельмгольца) толщиной δ , которая равна радиусу противоионов, его составляющих. Остальные противоионы находятся в диффузной части – диффузном слое (слое Гуи) с потенциалом φ_δ [109]. Распределение ионов в диффузном слое описывается уравнением Пуассона-Больцмана [110, 111]. В литературных источниках можно найти множество различных значений потенциала поверхности частиц диоксида титана, а также различное положение точки нулевого заряда $pH_{ТНЗ}$ (точка, в которой потенциал равен нулю) [22].

Понятие «точки нулевого заряда» (ТНЗ) было введено Parks и de Bruyn [112]. Авторы определили это состояние как такое состояние поверхности, когда число поверхностных положительно и отрицательно заряженных центров одинаково (для оксигидридов эти центры образованы протонами и гидроксильными группами). Это представление было в дальнейшем развито различными авторами. В одной из работ на эту тему [113] подчеркивается, что положение ТНЗ ($pH_{ТНЗ}$) определяет сродство поверхности к ионным сорбатам.

В работе [114] исследовалось влияние природы однозарядного катиона электролита на размер частиц оксида титана. При варьировании природы добавляемого электролита (LiOH, NaOH, NH₄OH) синтезированного золя диоксида титана получены наноразмерные золи с различными дисперсными характеристиками наночастиц. Поверхность наноразмерных частиц TiO₂ гидрофильная, поэтому из множества сил, которые могут влиять на взаимодействие коллоидных частиц с образованием их упорядоченных ансамблей, здесь могут проявляться силы электростатического взаимодействия, при определённых условиях способствующие коагуляции, и силы структурного отталкивания. Схема обработки золей диоксида титана приведена на Рисунок 1.28.

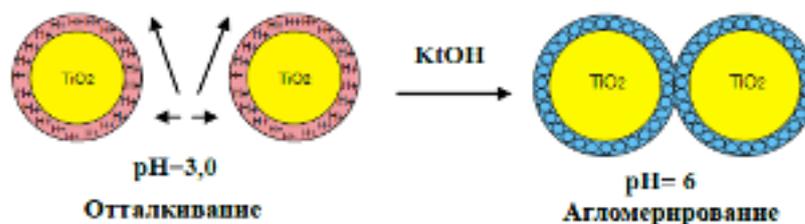


Рисунок 1.28 – Схематическое изображение частиц диоксида титана в золях до и после нейтрализации [114]

При модифицировании поверхности наночастиц глицидилизопропиловым эфиром были получены наноразмерные золи после обработки сильными электролитами в комбинации с глицидилизопропиловым эфиром. Исходный золь на первом этапе подвергался диализу против воды до $\text{pH}=3$, при этом значении pH поверхность частиц протонирована, на следующем этапе вводилась модифицирующая добавка (IGE), которая четырехкратно покрывала поверхность частицы (расчетный параметр, полученный из предположения, что все частицы представляют собой малые сферы диаметром 5 нм), после чего быстро вводился сильный электролит до увеличения значения $\text{pH}=9-9,5$, чтобы избежать прохождения изоэлектрической точки. Полученный золь подвергался диализу против фосфатного буферного раствора до достижения pH близкого к нейтральному (~ 7) (Рисунок 1.29). Данный маршрут химической обработки золь был разработан для получения золь диоксида титана в наименее агрегируемых формах при нейтральном значении pH .

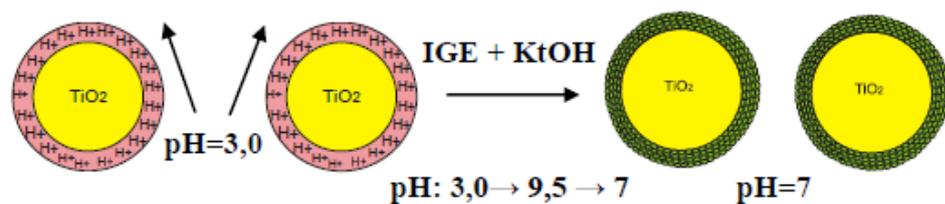


Рисунок 1.29 – Нейтрализация золь с использованием однозарядных катионов электролитов ($\text{Kt}=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$) в присутствии глицидилизопропилового эфира [114]

Исследованиями обнаружено, что образцы с добавлением глицидилизопропилового эфира характеризуются неярко выраженным, но более узким и однородным распределением частиц по размерам в сравнении с образцами серии 2. Преобладающий диаметр частиц равен 3-4 нм.

Проведенный комплекс исследований [115] позволил предложить алгоритм поиска условий проведения золь-гель процесса синтеза порошков сложных оксидов редких элементов IV-V групп и щелочных или щелочноземельных элементов заданных узких гранулометрических классов. Физико-химический смысл разработанного алгоритма состоит в следующем. При гидролизе исходных соединений получающиеся ультрадисперсные частицы гидратированного оксигидроксида редкого элемента служат «строительными кирпичиками» с характеристическими размерами $<5-15$ нм, используемые впоследствии для катионообменного синтеза целевого продукта. При гидролизе солей титана при комнатной температуре образуются гидратированные оксигидроксида $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые могут быть использованы для получения сложных оксидов золь-гель методом. Получаемые при повышенной температуре оксигидроксидные прекурсоры для этого непригодны.

В отличие от существующих представлений о том, что эти гидратированные оксигидроксида устойчивы длительное время, установлено, что они уже при комнатной

температуре подвергаются процессам оляции и оксоляции (при повышенной температуре эти процессы протекают слишком быстро) и количество обменных центров со временем уменьшается, что исключает возможность получения соединений стехиометрического состава. Поэтому, чтобы предотвратить протекание реакций оляции-оксоляции, их необходимо сразу перевести в прекурсоры $M^{4+}O(OM)_2 \cdot nH_2O$ или $Me^{5+}O_2(OM)$ ($M=NH_4^+$, Na^+ или K^+). Кроме того, при этом подавляется полимеризация образовавшихся ультрадисперсных частиц, приводящая к их неконтролируемому укрупнению.

Катионообменное замещение NH_4^+ , Na^+ или K^+ в прекурсорах $M^{4+}O(OM)_2 \cdot nH_2O$ или $Me^{5+}O_2(OM)$ ($M=NH_4^+$, Na^+ или K^+) соответственно катионами двухвалентного или щелочного элемента приводит к получению гидратированных прекурсоров, при прокалке или гидротермальной обработке которых могут быть получены порошки целевого соединения заданного стехиометрического состава. Гидротермальная обработка позволяет непосредственно в водных средах получать не агломерированные наноразмерные кристаллические порошки.

Таким образом показано, что при использовании золь-гель метода получают продукты без использования высокотемпературной обработки, что исключает спекание порошков и позволяет получать ультрадисперсные порошки.

1.4 Свойства диоксида титана

TiO_2 представляет собой химически стабильный, нетоксичный, биосовместимый, недорогой материал с очень высокой диэлектрической постоянной и фотокаталитической активностью. Это широкозонный полупроводник, и в зависимости от его химического состава он показывает большой диапазон электропроводности.

Термины « TiO_2 » и «диоксид титана» обычно используются для слабо субстехиометрических композиции TiO_{2-x} с $x < 0,1$ [116]. При низкой концентрации кислорода в системе $Ti - O_2$ на основе α - Ti и β - Ti образуются нерегулярные твёрдые растворы [117, 118]. Повышение содержания кислорода в фазах твёрдых растворов способствует их упорядочению и трансформации в соединения Курнакова – сначала кластерного $(Ti_2)_3O$, а затем классического типа Ti_3O . Дальнейший рост концентрации кислорода в фазах Курнакова в пределах $0,3 > Ti/O > 0,5$ вызывает их превращение в фазу внедрения Ti_2O . Очевидно, что состав этой фазы предопределяется большим числом валентных электронов у атомов кислорода, а дальнейшее увеличение отношения O/Ti должно приводить к переходу в новое качество – полупроводниковую фазу со средним составом TiO (Рисунок 1.30).

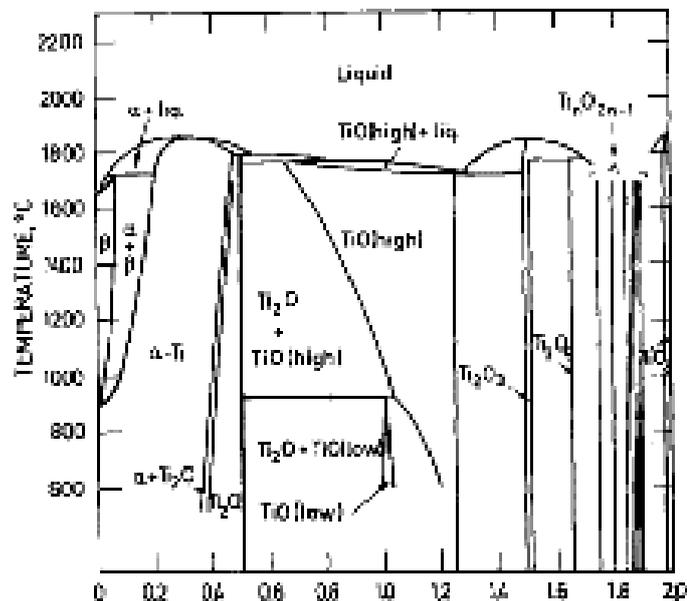


Рисунок 1.30 – Диаграмма кислород – титан [119, 120].

Все названные фазы имеют значительные области гомогенности, так как гетеродейсмичный характер связи в них предопределяет формирование значительного числа макросостояний с близкой энергией. Окисление монооксида TiO приводит к образованию Ti_2O_3 с узкой областью гомогенности ($TiO_{1,49-1,51}$). Это объясняется ростом локализации химической связи в системе по мере уменьшения дефицита электронов в системе и увеличением ширины запрещённой зоны, по сравнению с предыдущими фазами. В свою очередь окисление Ti_2O_3 приводит к формированию фаз типа Ti_nO_{2n-1} ($n = 4, 5, 6, 7, 8 \dots$) с блочной структурой и на последнем этапе наблюдается формирование TiO_2 , который отличается от предыдущих фаз минимальной областью гомогенности и максимальной величиной запрещённой зоны (диэлектрик). Все указанные фазы являются нестехиометрическими.

Таким образом, фазовая диаграмма оксидов титана показывает, что с изменением содержания кислорода от 0 до 2 атомов на атом титана, основными фазами при комнатной температуре являются Ti , Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 и, наконец, TiO_2 . Кроме того, между фазой Ti_3O_5 и TiO_2 существует серия фаз Магнели Ti_nO_{2n-1} ($n \geq 4$), у которых физические свойства резко меняются от металлических до изоляционных в зависимости от n . Сообщается о фазах Магнели с n примерно до 38 ($TiO_{1,974}$) и 61 ($TiO_{1,984}$).

Рассмотренные переходы показывают, как изменение количественного состава фаз постепенно изменяет их структуру, характер химической связи между атомами, свойства материалов на их основе, т.е. иллюстрирует закон перехода количества в качество. Одновременно увеличивается число и суммарная энергия химических связей в единице объёма системы, что значительно повышает термодинамическую стабильность фаз (ΔG_{298}° фаз рассмотренной системы изменяется от 20-60 кДж/моль для твёрдых растворов и соединений Курнакова, до 250 - 310 кДж/моль – для « Ti_2O_3 », Ti_nO_{2n-1} и TiO_2). И одновременно уменьшается

химическая активность Ti_2O_3 , что необходимо учитывать при планировании процессов синтеза новых соединений с участием оксида титана. В этой связи, чрезвычайно важно понимать процессы трансформации TiO_{2-x} и свойства этих фаз на каждом этапе.

1.4.1 Структура и физико-химические свойства

Диоксид титана существует в кристаллических и в аморфных формах в виде 12 полиморфных модификаций как стабильных, так и метастабильных, полученных при обычных условиях и с применением высоких давлений [121 - 124]. Природный кристалл TiO_2 имеет три общих полиморфа: рутил, анатаз и брукит, среди которых только анатаз (A) и рутил (R) имеют коммерческое значение. Поэтому эти две фазы TiO_2 хорошо изучены в структурном отношении [125]. И именно к ним будет обращено наше основное внимание, поскольку нестабильное и активное состояние TiO_2 в период анатаз-рутил трансформации (*ART*) будет использоваться в разработке низкотемпературного синтеза диборида титана TiB_2 .

Структура рутила и анатаза может быть представлена цепями октаэдров $Ti^{4+}O_6$ (TiO_6^{2-}), в которых каждый ион Ti^{4+} окружен октаэдром шести ионов O^{2-} , а каждый ион O^{2-} окружен тремя Ti^{4+} [126]. На Рисунок 1.31 представлены схемы элементарных ячеек кристаллических структур TiO_2 [116, 127].

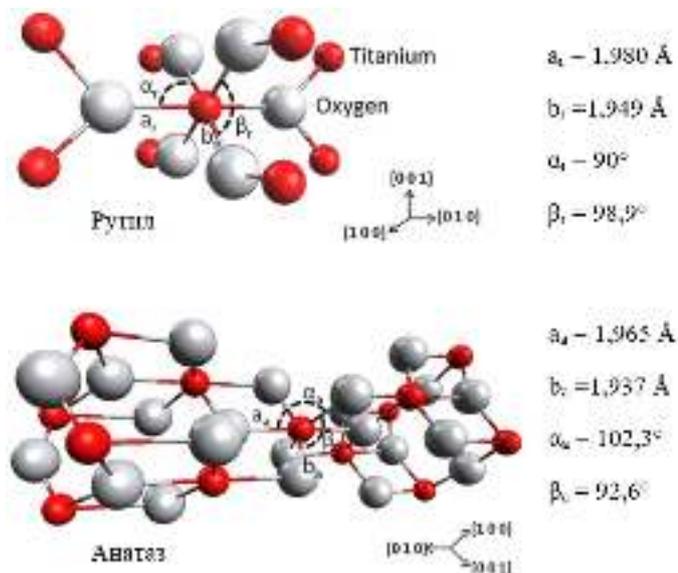


Рисунок 1.31 – Структура кристаллографических элементарных структур TiO_2

Октаэдры TiO_6 расположены таким образом, что могут иметь общие вершины или ребра, т.е. разделяются ребрами и углами в рутите и ребрами в анатазе (Рисунок 1.32). В анатазе на один октаэдр приходится 4 общих грани, каждый октаэдр находится в контакте с восемью соседями. В рутите на один октаэдр приходится 2 общих грани, каждый октаэдр находится в контакте с 10 соседними октаэдрами [123, 128].

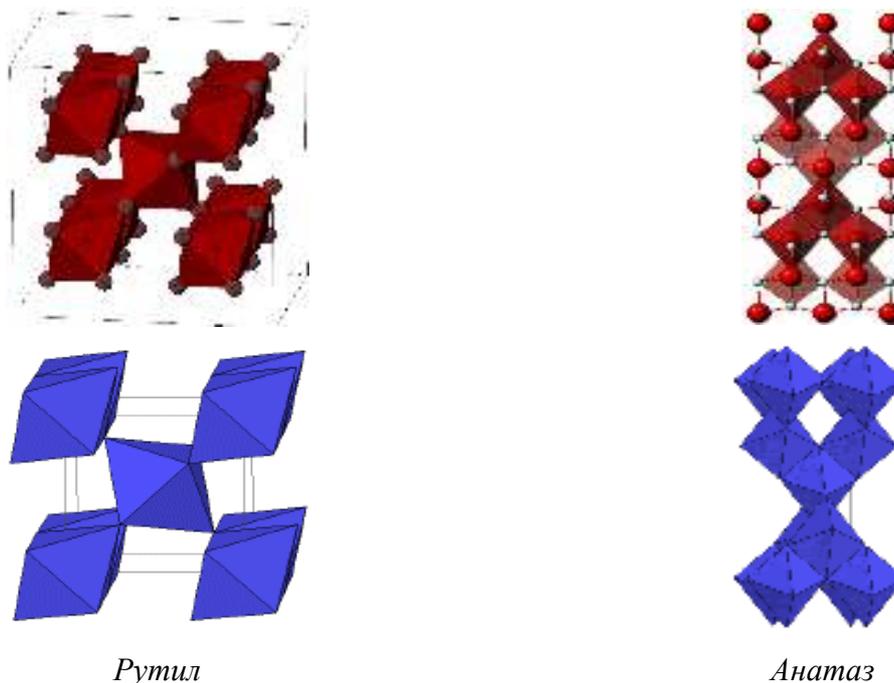


Рисунок 1.32 – Строение кристаллических модификаций TiO_2

Октаэдр в рутиле не является регулярным и имеет небольшое орторомбическое искажение, в то время как октаэдр в анатазе значительно искажен, так что его симметрия ниже, чем орторомбическая. Расстояние Ti-Ti в анатазе больше (3,79 и 3,04 Å против 3,57 и 2,96 Å в рутиле), тогда как расстояния Ti-O короче, чем в рутиле (1,937 и 1,965 Å в анатазе против 1,949 и 1,980 Å в рутиле).

Природные кристаллы рутила демонстрируют преимущественно (110) поверхность, которая считается наиболее устойчивой поверхностью стехиометрического рутила, тогда как анатаз наиболее устойчив с поверхностью (101).

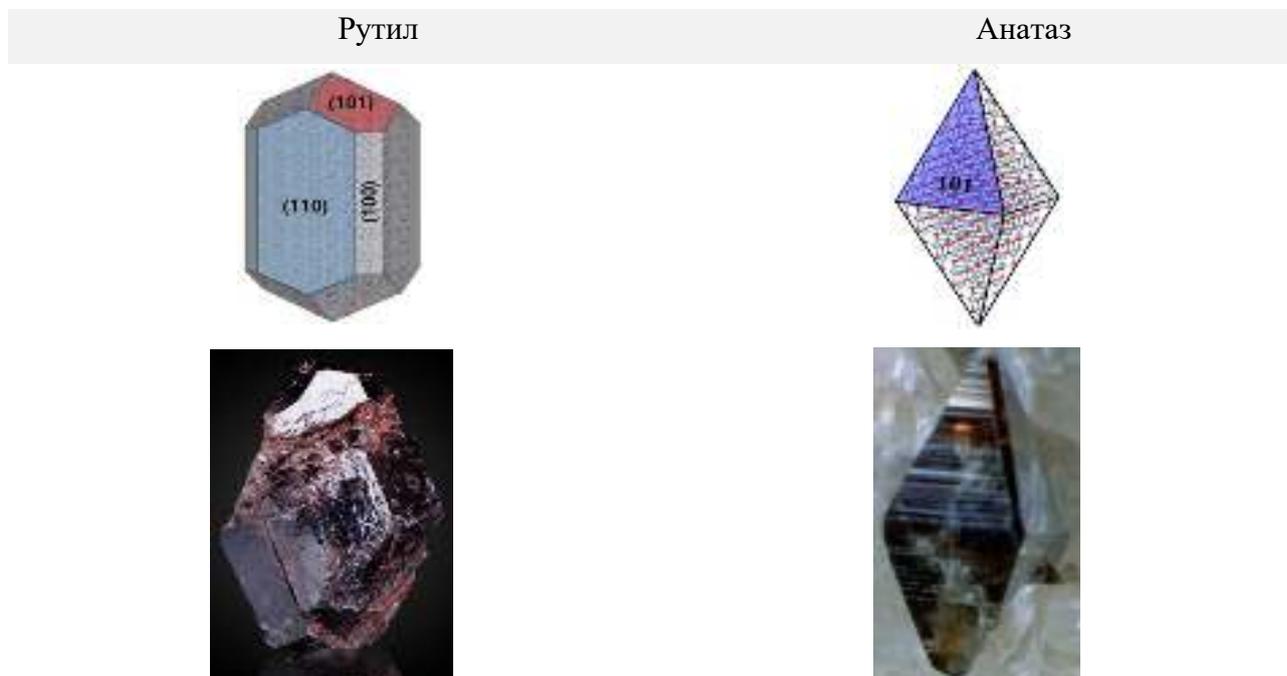


Рисунок 1.33 – Природные кристаллы анатаза и рутила

Сравнительные характеристики основных кристаллических модификаций TiO_2 , обобщенные по данным [116, 123 - 126, 129 - 131], приведены в Таблица 1.3.

Таблица 1.3 – Сравнение основных структурных и физических свойств диоксида титана

Свойства		Рутил	Анализ	Брукит
Кристаллическая структура		Тетрагональная	Тетрагональная	Ромбическая
Число формульных единиц в ячейке		2	4	8
Пространственная группа		$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	$Pbca$
Постоянные кристаллической решетки, Å (± 0.001)		a = 4,593 c = 3,959	a = 3,784 c = 9,486	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,145
Объём элементарной ячейки, Å ³		62,4	136,3	257,63
Плотность, г/см ³		4,13-4,250	3,79-4,05	3,99-4,100
Природа проводимости при 293К		n-типа полупроводник		
Наиболее стабильное состояние		(110)	(101)	
Теоретическая ширина запрещенной зоны, эВ		3,39	3,60	3,30
Экспериментальная ширина запрещенной зоны, эВ		3,0	3,21	3,13
Твердость по Моссу		6 - 6,5	5,5 - 6	5,5 - 6
Модуль упругости, ГПа		206	183	
Температура плавления, °С		1830-1850		
Температура кипения, °С		~2500		
Диффузия при 20°С, см ² /с	в кристалле	0,1-1,5	15	
	в поликристаллической пленке	0,1	0,1-4	
Длина связи Ti-O, Å		1,949(4) 1,980(2)	1,937(4) 1,965(2)	1,87-2,04
Длина связи Ti-Ti, Å		3,57 2,96	3,79 3,04	
Угол связи O-Ti-O		98,9° 90,0°	102,3° 92,6°	77,0°-105°
Растворимость в HF		Нерастворим	Растворим	Растворим
Растворимость в H ₂ O		Нерастворим	Нерастворим	Нерастворим

1.4.2 Анализ-рутил трансформация оксида титана

Управление условиями, воздействующими на кинетику и управляющими анализ-рутил трансформацией (ART), представляет значительный интерес. Понимание стабильности полиморфов TiO_2 , кинетики их фазового превращения и процессов, связанных с их управлением, имеет важное значение для возможности получения однофазных или многофазных микроструктур. В нашем случае – для реализации низкотемпературного синтеза диборида титана.

1.4.2.1 Термодинамика и кинетика процесса трансформации анатаза в рутил

Устойчивость фаз TiO_2

При всех температурах и давлениях, рутил более стабилен чем анатаз (Рисунок 1.34 и Рисунок – 1.35). Это было подтверждено термодинамическими исследованиями [132, 136, 83], которые свидетельствуют, что для большей стабильности анатаза относительно рутила требуются давления ниже атмосферного [135]. Превращение к рутилу таким образом необратимо.

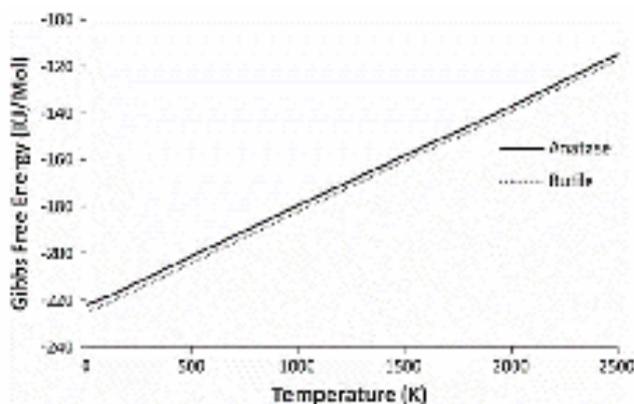


Рисунок 1.34 – Зависимость свободной энергии Гиббса анатаза и рутила от температуры [137]

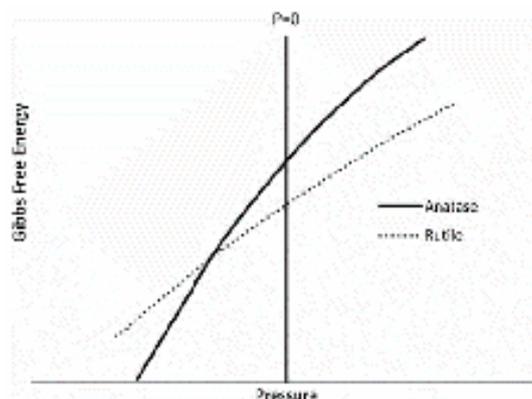


Рисунок – 1.35 Схематическая зависимость свободной энергии Гиббса от давления [135]

В Таблица 1.4 представлены термодинамические данные для ART в стандартном состоянии.

Таблица 1.4 – Резюме термодинамических литературных данных

Год публикации	ΔH_{298} (кДж/моль)	ΔS_{298} (Дж/моль·К)	ΔG_{298} (кДж/моль)	Ссылка
1967	-5,19	0,42	-5,32	[136]
1971	-11,7	0,42	-11,84	[137]
2009	-1,70	0,556	-1,87	[132]

Эти данные указывают на некоторую неопределенность в энергетике фазовой трансформации.

В большинстве ранних исследований использовались грубо кристаллические образцы анатаза, более поздние концентрировались на нанокристаллическом анатазе. Исследовались факторы, воздействующие на ART, например, температура, давление, крупность частиц, присадки/легирующие вещества и гидротермальные условия (Таблица 1.5). Сравнение этих исследований демонстрирует устойчивую зависимость размера на степень превращения. Сообщали о линейной зависимости между ростом зерен и степенью трансформации.

Таблица 1.5 – Исследования кинетики трансформации анатаз-рутил

Образец			Темп-ра (°C)	E_a (кДж/моль)	Ссылка
Подготовка	Размер, мкм	Добавка/ примесь			
Ti+NH ₃ + +H ₂ O+H ₂ O ₂	~0.04		635-728	377, 460	[140]
Ti+NH ₃ + +H ₂ O+H ₂ O ₂			625-698	335	[134]
из TiCl ₄	0.09-1	LiCl	750-800	460-485 (без добавки, воздух) 377 (без добавки, кислород) 628 (с добавкой)	[138]
Коммерческий	0.05-0.3	SO ₃ , P ₂ O ₅	1050- 1082	418-837	[141]
Сульфатный и хлоридный процессы	0.2-0.7		800-880	439, 448	[138]
Коммерческий		Fe ₂ O ₃	900-1000	519	[142]
Сульфатный процесс	~0.01	CuO, MnO ₂ , Fe ₂ O ₃ , LiF, Li ₂ CO ₃	845-1045	469 (без добавки)* 636-724 (с добавкой)*	[143]
Коммерческий	0.05-0.14	Редкозем. оксиды	870-985	519 (без добавки) 577 (с добавкой)	[145]
Золь-гель	~0.01		390-470	147	[146]
Золь-гель	nm	Cr, Y, Ta	465-700	268 197-209 (с добавкой)	[139]
Золь-гель	~6 nm		465-525		[144]

Различие между исследованиями (Таблица 1.5) состоит главным образом в крупности частиц, температурном интервале, и длительности эксперимента. Недействительность ранее используемых кинетических моделей демонстрирует, что тип зародышеобразования и роста должен быть особым для превращения нанокристаллических частиц анатаза при более низких температурах.

1.4.2.2 Влияние температуры на анатаз-рутил трансформацию

За прошедшие 50 лет различные исследования кинетики трансформации анатаза к рутилу сообщали о различных температурах фазового перехода (Таблица 1.6). В большинстве работ используются различные методы определения температуры фазовой трансформации. Оценка и рассмотрение этих данных приводит к общему заключению, что тонкие порошки анатаза высокой чистоты трансформируются в рутил при температурах 600 - 700°C.

Таблица 1.6 – Температура *ART* оксида титана

Год	Темп. (°C) ^a	Детали изготовления	Определение	Ссылка
1961	610	Очень чистый порошок	Температура начала по РФА после обжига в течение 24 ч	[134]
1965	(917) (865) (842)	Порошки от трех различных поставщиков	Вершины пиков ДТА (данные не представлены)	[133]
1968	610	Коммерчески доступный реактив градуирует порошок	Температура начала, наблюдаемая РФА после длительного обжига (1-5 дней)	[147]
1995	390	Золь-гель синтезируемый порошок	Вид обнаруживаемого РФА пика рутила после 1 недели	[148]
1996	675	Золь-гель синтезируемый порошок	после 4 минут	[149]
1997	465	Частицы на 4-6 нм подготовились через метод золь-гели	Вид обнаруживаемого РФА пика рутила	[144]
1999	(616)	Золь-гель синтезируемый порошок	Величина, о которой сообщают: 50%-ое превращение, наблюдаемое РФА	[150]

^a Данные в круглой скобке не соответствуют началу превращения

Данные в Таблица 1.6 обнаруживают, что фазовая трансформация по данным РФА начинается при температуре около 600°C. В то же время, дифференциальный термографический анализ ДТА показывает более высокие температуры превращения, чем РФА. Вероятно, что максимум экзотермы (то есть, вершина) наблюдается позднее в процессе фазовой трансформации, когда степень превращения является самой большой. Далее она уменьшается наряду с соответствующей скрытой теплотой, поскольку анатаз преобразовывается в рутил. Несмотря на потенциальные неопределенности, вершины пика ДТА применимы для сравнительного анализа фазовой трансформации.

1.4.3 Допирование оксида титана

Синтез стабильной анатазной фазы с высокой температурой эксплуатации является одной из основных проблем керамической промышленности. Воздействуя на перегруппировку атомов в решетках рутила и анатаза, трансформация может тормозиться или интенсифицироваться. Широко признано, что самый важный фактор, воздействующий на фазовую трансформацию, является присутствие и количество дефектов на кислородной подрешетке, что выражается формулой TiO_{2-x} [151, 152, 153].

Формула TiO_{2-x} отражает дефицит кислородных атомов в составе рутила [116, 153]. Такая стехиометрия требует, в принципе, присутствия в решетке титана ионов неумышленных примесей и/или преднамеренно внесенных легирующих веществ валентностями ниже 4 для сохранения баланса заряда. И эта не стехиометрия может присутствовать в анатазе. Тогда

кислородные вакансии в анатазе, как можно ожидать из-за облегченной перегруппировки ионов, повысят степень превращения в рутил.

Для расширения фазовой стабильности анатаза при высоких температурах традиционно использовались металлические ионные присадки. Однако образование различных вторичных примесных фаз, таких как титанаты и/или оксиды металлов при высоких температурах, является основным недостатком этих методов. Образование вторичной примесной фазы уменьшает фазовую стабильность анатаза.

Эти проблемы стимулировали многочисленные исследования возможностей стабилизации анатазной модификации методами легирования TiO_2 примесными компонентами.

1.4.3.1 Катионные легирующие вещества

Многочисленные катионные примеси исследованы с точки зрения их влияния на кинетику анатаз - рутил взаимодействия. Было высказано предположение, что катионы малых радиусов и низкой валентности ускоряют переход к рутилу из-за увеличения вакансий кислорода, которые появляются в результате предполагаемого замещения ионов Ti^{4+} катионами более низких валентностей [133, 143, 151, 154]. Нейтральность заряда, таким образом, требует увеличения уровня кислородных вакансий и/или формирования дефектов внедрения Ti более низкой валентности. Наоборот, катионы валентности выше 4, как предполагается, заменяют ионы Ti в решетке анатаза и это дает начало аннигиляции существующих кислородных вакансий и формированию дефектов внедрения Ti той же самой или более низкой валентности. Эти процессы можно рассматривать в свете инерции к изменению (через ионный перенос) относительно большой и жесткой кислородной подрешетки, что в значительной степени определяет структурную стабильность и способность реорганизовать химические связи с образованием рутила. Из этих соображений предположение о растворимости в растворе замещения приводит к выводу, что малые катионы с низкой валентностью (менее 4) должны способствовать превращению анатаза в рутил, а большие катионы с высокой валентностью (более 4) должны ингибировать его.

Резюме катионного влияния легирующих элементов из литературных источников представлено в обзоре [129] и на Рисунок 1.36.

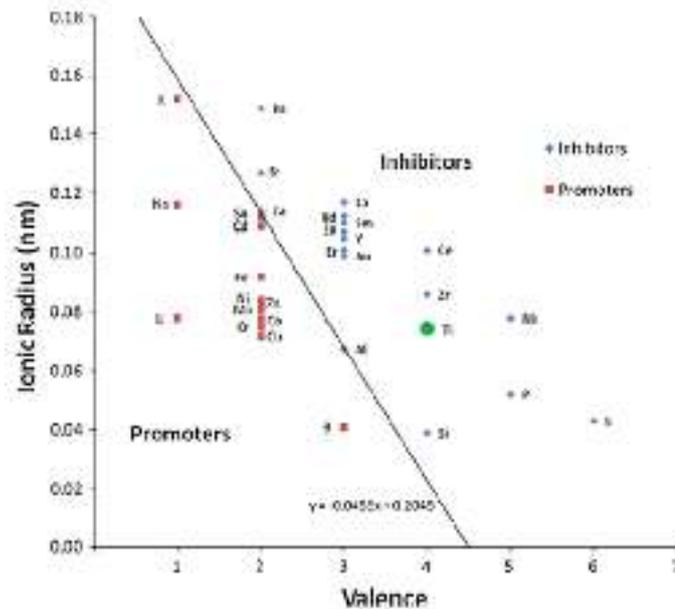


Рисунок 1.36 – Всесторонний график валентности/радиуса анатаза на превращение рутила, категоризируя запрещающие и способствующие легирующие вещества [129]

В работе [155] дается критический обзор о достижениях в золь-гель-методе легирования фотокатализаторов TiO_2 . Были рассмотрены различные золь-гель и связанные с ними системы легирования. Полученные результаты показали, что легирование TiO_2 ионами переходных металлов обычно приводило к ухудшению эффективности фотокатализатора TiO_2 , хотя в некоторых случаях улучшения фотокаталитической активности TiO_2 регистрировались путем легирования его некоторыми ионами переходных металлов. В большинстве случаев совместное легирование TiO_2 повышает эффективность его фотокаталитической активности.

В обзоре показано, что существуют некоторые элементарные ионы, которые не могут быть использованы для легирования TiO_2 из-за их отрицательного воздействия на фотокаталитическую активность катализатора, в то время как другие должны использоваться с осторожностью, поскольку их легирование будет создавать минимальные или никакие воздействия на фотокаталитическую эффективность TiO_2 .

1.4.3.2 Анионные легирующие вещества

Легирование анионами является интересным вследствие своего потенциала улучшения фотокаталитических характеристик TiO_2 [156]. В литературе существует ограниченное обсуждение влияния инородных анионов на анатаз-рутил трансформацию. Примеси неметаллов, такие как сера, азот и углерод могут использоваться для расширения фотокаталитической активности в область видимого света [157, 158, 159], поскольку связанная с этим примесь находится вблизи края валентной зоны, но не действует как носитель заряда. Недавние результаты с углеродом также демонстрируют улучшенную эффективность фотокатализа в расщеплении воды [160]. Показана возможность расширения области существования

термодинамически метастабильной модификации TiO_2 (анатаза) до температур $1100^\circ C$ за счет изменения условий золь-гель-синтеза $TiO_2 \cdot nH_2O$.

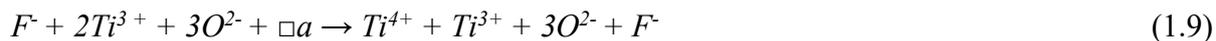
Вероятно, легирование анионами приводит к заполнению вакансий кислорода. Торможение или продвижение фазового превращения, будет зависеть от заряда и размерных эффектов аниона, которые расположены в следующем порядке:

$$Cl^{1-} > N^{3-} > O^{2-} > F^{1-} \quad (1.8)$$

То есть, легирование анатаза фтором является наиболее эффективным методом торможения анатаз-рутил трансформации.

Фтор и в четырехкратной и в шестикратной координации по размерам на $\sim 6\%$ меньше, чем кислород. Поэтому замена на фтор в кислородной подрешетке возможна. Если F^- заменяет O^{2-} , то баланс заряда требует вложения двух ионов фтора для каждого иона кислорода. Но это крайне маловероятно из размерных соображений. Другой вариант – замена одного иона фтора в место кислородной вакансии и результирующего восстановления связанного Ti^{4+} или Ti^{3+} , который остался на катионной подрешетке. Введение фтора уменьшает уровень кислородных вакансий. Далее, расширение ионного радиуса титана на восстановление $s-p$ вызывает реакцию связей в решетке. Оба из этих механизмов, как ожидается, запретят фазовую трансформацию [161].

Аннигиляция кислородной вакансии фтористым легированием описывается уравнением:

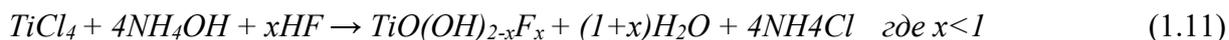
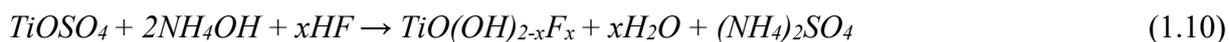


Здесь, \square_a обозначает вакансию аниона.

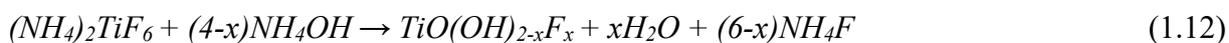
Особенности допирования оксида титана фтором использовались в основном для изменения его фотокаталитической активности. Способ получения фотокаталитического диоксида титана [162] включает формирование реакционного раствора, содержащего минеральную соль титана, фторид-ион и активизирующую добавку, гидролиз минеральной соли титана с образованием осадка, промывку осадка и его прокачивание. В изобретении решается задача повышения удельной поверхности и термостойкости получаемого порошка фотокаталитического диоксида титана анатазной модификации за счет увеличения содержания фтора в диоксиде титана путем введения фтора в структуру диоксида. В качестве активизирующей добавки используют гидроксид аммония, который берут с 5-10% избытком по отношению к стехиометрически необходимому его количеству. Гидролиз минеральной соли титана ведут в течение 0,25-0,5 ч при pH 10-13, а концентрацию фторид-иона в реакционном растворе поддерживают не менее 5 мас. % к TiO_2 . В качестве минеральной соли титана используют тетрагидрохлорид титана, сульфат титанила или фторид титана и аммония.

Сущность предлагаемого процесса заключается в том, что гидролиз минеральной соли титана протекает с образованием метатитановой кислоты. Формирование метатитановой

кислоты в присутствии гидроксида аммония, взятого с избытком, и фторид-иона протекает следующим образом:



В случае использования фторсодержащей соли титана, в частности фторида титана и аммония, гидролиз протекает согласно реакции:



Фторид-ион, присутствующий в реакционном растворе, является модифицирующей добавкой. При прокаливании осадка метатитановой кислоты, модифицированной фторид-ионом $TiO(OH)_{2-x}F_x$, при температуре 300-400°C кристаллизуется диоксид титана анатазной модификации, содержащий в своей структуре фторид-ион:



Вследствие того, что энергия связи фтора с титаном (IV) выше, чем хлора, сульфат-иона или кислорода, а ионные кристаллические радиусы фтора и кислорода достаточно близки (1,40 и 1,39 Å), фтор образует достаточно прочные комплексы с титаном. При этом заряд катиона титана при замещении O^{2-} на F^- оказывается не полностью скомпенсированным, что приводит к «разрыхлению» кристаллической решетки TiO_2 , проявляющемуся в образовании мелкодисперсной анатазной структуры с высокой фотохимической активностью.

Содержащееся в составе метатитановой кислоты некоторое количество фторидных комплексов титана при прокаливании осадка попадает на дислокационные ступени роста и блокирует перекристаллизацию анатаза в наиболее термодинамически устойчивый рутил. Фтор остается в диоксиде титана и при прогреве до 700°C, что определяет высокую термостойкость и сохраняющуюся большую величину свободной удельной поверхности, с которой связывается и высокая фотокаталитическая активность диоксида титана. По вышеописанному механизму протекает образование модифицированной фтором метатитановой кислоты и в растворах других минеральных солей титана, поскольку способность к комплексообразованию титана (IV) возрастает в ряду



В работе [163] исследована зависимость морфологии, фазовых переходов порошков диоксида титана от степени допирования фторид-ионами в процессе низкотемпературного гидролиза. Установлено, что повышение содержания фторид-ионов в составе диоксида титана приводит к существенным изменениям его морфологии. Допирование диоксида титана фторид-ионами более 0,4 масс. % F обеспечивает получение мелкодисперсных порошков до 12 нм, сохраняющих малые размеры кристаллитов, менее 200 нм, при температурах прокаливании до

1000°C. Фторид модифицированные порошки в значительно меньшей степени склонны к агрегации и агломерации при высоких температурах.

В работе использовали $TiCl_4$, $(NH_4)_2TiF_6$, 24% NH_4OH , HF и дистиллированную воду. Гидролиз осуществляли при температуре 20°C введением в аммиачную воду стабилизированного концентрированной соляной кислотой раствора тетраоксида титана, содержащего HF в массовом отношении 0,1 – 1,0 F/TiO_2 , или раствора гексафтораммиаката титана $(NH_4)_2TiF_6$ с массовым отношением 1,425 F/TiO_2 (6 моль F/моль Ti). Отфильтрованные осадки, многократно промытые дистиллированной водой, высушивали на воздухе при температуре 80°C. Термическую обработку осадков осуществляли в диапазоне температур от 100 до 1150°C в течение 1 ч. В полученных продуктах анализировали содержание TiO_2 и примесных ионов F^- , NH_4^+ , Cl (масс. %).

Химический анализ и измерения удельной поверхности продуктов низкотемпературного гидролиза $TiCl_4$ в аммиачной воде показали, что получаемые во всех случаях рентгеноаморфные порошки из частиц в наноразмерном диапазоне (10,0 – 12,3 нм) содержат 79,8 – 80,6 масс. % TiO_2 , что близко к формуле оксигидроксида титана $TiO(OH)_2$ (81,6 масс.% TiO_2).

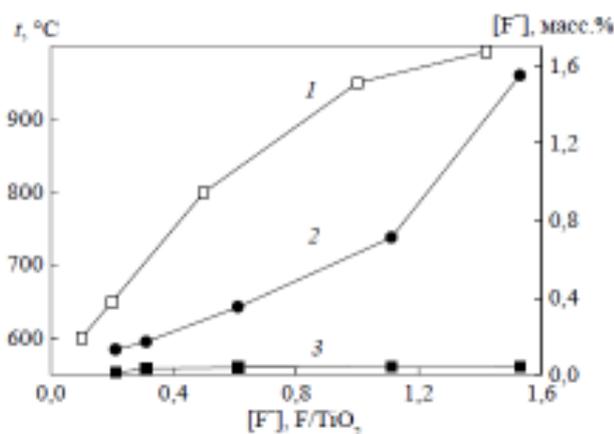


Рисунок 1.37 – Зависимость температуры рутилизации диоксида титана и содержания в нём фторид-ионов от концентрации фторид-ионов в растворе гидратообразования [163]:

1 — температура рутилизации; 2 — сухой; 3 — прокаленный до температуры рутилизации

Показана высокая термостойкость фторид-модифицированного анатаза, температура рутилизации которого возрастает со степенью допирования от 600 до 1100°C и протекает при остаточном содержании фторид-ионов в диоксиде титана на уровне 0,02 масс. % F.

В другой работе этих авторов [164] представлены исследования фазовых переходов оксигидроксид титана – анатаз – рутил и изменения величины удельной свободной поверхности от типа и концентрации модифицирующих анионов Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- в TiO_2 и температуры термообработки. Показано, что температура этого фазового перехода повышается в ряду модифицирующих добавок анионов: Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- от 600 до 700, 900 и 1000°C соответственно и сопровождается агрегацией и агломерацией кристаллитов с образованием

плотных рутильных структур. Наиболее удерживаемый в составе диоксида титана фторид-ион является причиной высокой дисперсности и термостойкости анатаза.

1.5 Получение диборида титана

Развитие и совершенствование техники и технологии электролиза криолитоглиноземных расплавов ограничено отсутствием коммерческих материалов для основных узлов алюминиевых электролизеров – анодов и катодов. Существующие материалы, в том числе диборид титана, имеет ограниченный спрос и распространение, и только для стратегических отраслей народного хозяйства. Основная причина – отсутствие надежных и дешевых технологий его производства в промышленных масштабах. Другими словами, основные методы получения диборида титана хорошо известны, действующие технологии производства позволяют получать этот материал в виде порошков и покрытий. Но для снятия ограничений широкого применения диборида титана – низкие объемы производства и высокая стоимость – требуются инновационные решения по синтезу порошков и изготовлению изделий из них. В этой связи и прежде всего, необходим поиск и развитие скрытых резервов в подготовке исходных компонентов для синтеза, поиск эффективной модернизации коммерческих способов получения диборида титана. Отправной базой и платформой для этой работы является обзор состояния вопроса, при этом внимание будем акцентировать на методах, которые могут использоваться в наших исследованиях.

1.5.1 Промышленное получение диборида титана

В 1950 году авторами патента [166] было обнаружено, что бориды титана, циркония, тория, колумбия и тантала могут образовываться из гидридов этих тугоплавких металлов (MeH_x). Гидриды легко получают путем восстановления их оксидов гидридом кальция. В соответствии с этим изобретением гидрид любого из указанных тугоплавких металлов в тонкоизмельченной форме (предпочтительно меньшей 300 меш) сначала тщательно смешивают в стехиометрических пропорциях с порошкообразным бором. Далее смесь прессуют в небольшие брикеты около 50 граммов. Камеру печи нагревают до температуры от 1000 до 1500°C и очищают газообразным водородом для удаления всего кислорода и получения в нем водородной атмосферы. Затем при 1250-1350°C брикеты порциями помещают в печь, где гидрид быстро разлагается при высокой температуре печи до металла, который экзотермически соединяется с бором до соответствующего бориды металла.

После добавления всего материала температура повышается до 1600°C и выдерживается в течение двух часов, чтобы обеспечить завершение реакции. Из-за высокой экзотермической природы реакции было очевидно, что она завершается полностью в соответствии с реакциями:



В противоположность предыдущему процессу, синтез борида титана в патенте [167] предлагается гидрат оксида титана ($TiO_2 \cdot nH_2O$) смешивать с водой и углеродом (сажа) до формирования пульпы, к которой добавляется оксидный состав бора. Например, к 456 весовым частям гидрата оксида титана, содержащего приблизительно 10%-ю серную кислоту (или соляную кислоту), были включены 98 весовых частей углерода ламповой сажи и 198 весовых частей борной кислоты, чтобы формировать густую кислотную пульпу. После полного перемешивания смеси производится ее сушка при $200^\circ C$ в течение 6 часов до формирования сухого брикета.

Высушенный или частично высушенный брикет помещается в индукционную печь или вращающуюся обжиговую печь. Материал кальцинируется при температурах в интервале от $1350^\circ C$ до $1750^\circ C$ и предпочтительно от $1350^\circ C$ до $1500^\circ C$ в течение 1–3 часов в атмосфере аргона. Реакция между гидратом, углеродом и борной кислотой во время обжига может быть представлена следующим уравнением:



Конечный продукт тонко раздробленный порошок, который содержал титан около 67,8 % и бор около 29,8 %, эффективный размер частиц от 1 до 15 микрон.

Подобные карботермические технологии в промышленных масштабах с ведением процессов при $1500 - 2000^\circ C$ представлены в работах [168 - 176].

В работе [177] выполнен анализ отечественного и мирового рынка диборида титана, свидетельствующий о достаточно разнообразных предложениях производителей, ориентирующихся главным образом на поставку диборида титана для конструкционной керамики, функциональных покрытий, решения высокотехнологических исследовательских и прикладных задач. Автором выявлено 10 отечественных и 10 зарубежных фирм, реально позиционирующих себя в качестве производителей и поставщиков диборида титана и его предшественников.

Диборид титана, заявляемый к поставкам фирмами-производителями, существенно отличается по химическому составу, дисперсности, отпускным ценам и объемам поставки. Российские производители (ИПК «ЮМЭКС», Уфа и УНИХИМСОЗ, Екатеринбург) предлагают к реализации диборид титана магнийтермического способа получения порошковых фракций 40-100 мкм. Нанокристаллический диборид титана 20-100 нм предлагается такими известными поставщиками наноматериалов, как ESK Ceramics GmbH & Co. KG, HardCoating Technologies Limited, 3M, CiDRA® Precision Services, LLC, Treibacher Industrie Inc., H.C. Starck GmbH, ESPI Metals, GE Advanced Ceramics, Momentive Performance Materials Inc. (MPM), ADVANCED CERAMICS MANUFACTURING, Kurt J. Lesker Company, Ceradyne, Inc., MemPro Materials, VanadiumCorp Resource Inc, JAI Engineering Ltd, PLANSEE SE, Kennametal Sintec USA, Aremco

and Kailash Marketing Associates. Стоимость этих порошков находится в широких пределах от 500 до 3000 долларов за 1 килограмм диборида титана.

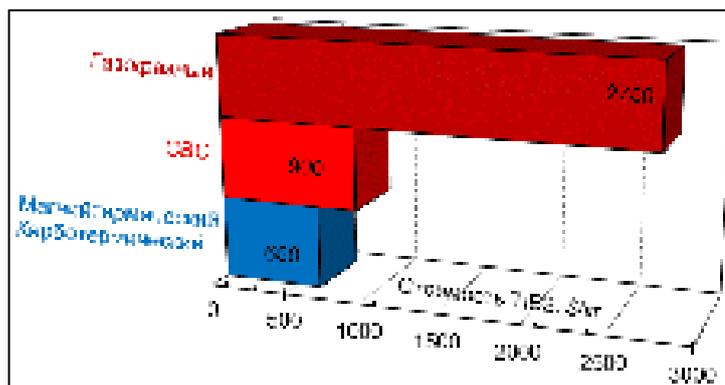


Рисунок 1.38 – Средняя рыночная стоимость TiB_2 (на основе данных [177])

Предполагается, что мировой рынок TiB_2 вырастет примерно на 3,1% в течение 2018-2023, с 46 миллионов долларов США в 2017 году достигнет 55 миллионов долларов США к 2023 году [178]. При средней цене на порошок 1500 долларов/кг объемы производства диборида титана за этот период составят около 35 000 – 40 000 тонн/год. Этот диборид титана применяется в таких областях, как режущие инструменты, тигли, броня, износостойкие покрытия и поглотители нейтронов. TiB_2 используется как компонент в специальных керамических композитах и огнеупорах. Широкое применение диборид титана получил для изготовления лодочек для вакуумной испарительной металлизации поверхностей. Тонкие покрытия из диборида титана используются для защиты от коррозии и повышения износостойкости ответственных деталей [179]. Ожидается, что растущий спрос со стороны многих отраслей повысит спрос диборида титана на мировом рынке, поскольку износостойкость становится все более важной проблемой.

Аэрокосмическая промышленность также способствует росту мирового рынка диборида титана. В последние 50-60 лет с различной интенсивностью во времени предпринимаются попытки использования диборида титана в качестве электродных материалов для алюминиевых электролизеров [180]. Увеличение спроса в алюминиевой промышленности для различных направлений является основным фактором, который повлияет на мировой рынок диборида титана [178].

1.5.2 Лабораторные способы получения TiB_2

Для исследовательских целей диборид титана чаще всего получают нагреванием гранулированной реакционной смеси диоксида титана и бора при $1700^{\circ}C$ в вакуумной печи [181]. В то же время продолжается поиск альтернативных способов, перспективных для промышленного применения.

1.5.2.1 СВС метод получения TiB₂

Одним из прогрессивных методов получения боридов является открытый Мержановым с сотрудниками в 1967 году метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [182]. Метод СВС (SHS) относится к экстремальным технологиям получения материалов, который позволяет получать разнообразные продукты, в том числе материалы со структурой и свойствами, которые невозможно или трудно получить традиционными методами.

Процесс SHS использует выделяемую теплоту при формировании некоторых огнеупорных материалов, в том числе может предусмотреть экономический метод для производства керамики TiC и TiB₂. После воспламенения смеси составляющих элементов на локальном участке сильно экзотермическая реакция, распространяющаяся спонтанно и быстро, преобразовывает реагенты в тугоплавкий продукт. Температура реакции может превысить 2500°C. Методика SHS привлекла внимание ко множеству огнеупорных материалов, включая бориды, карбиды, нитриды, силициды, и интерметаллические соединения [183, 184, 185].

У метода несколько преимуществ, включая короткую продолжительность синтеза, низкое воздействие на окружающую среду, простоту осуществления, получение чистых микроструктур и, наконец, относительно низкие цены и потребление энергии. Но из-за высокого температурного градиента у поверхности сгорания и высокой скорости реакции, получается неравномерный и неравновесный фазовый состав соединений. Новая версия процесса SHS была предложена Gras и др. [186]. Так называемое – МА-SHS (механически активированный самораспространяющийся высокотемпературный синтез), высокоэнергетический этап размола на шаровой мельнице с последующим SHS. Комбинация механической активации (МА) и SHS расширила возможности для обоих методов.

1.5.2.2 Плазмохимический метод получения TiB₂

Изобретение [187] имеет отношение к получению материала в установке плазменного дугового разряда. Подводимая мощность к установке плазменного дугового разряда приблизительно пятнадцать киловатт. Согласно изобретению, способ включает измельчение огнеупорного материала исходных компонентов B₂O₃, TiO₂, С прохождением материала через стабильную плазму дугового разряда до формирования сферических частиц по реакции $B_2O_3 + TiO_2 + 5C \rightarrow TiB_2 + 5CO$. Частицы борида титана, которые были в основном сфероидальные, со средним диаметром от 5 до 0.5 микрон, могли быть произведены в количестве одного грамма за десять минут.

В соответствии с патентом [188] субмикронные порошки диборидов титана, циркония и гафния получают в газовой фазе по реакции соответствующих галоидных соединений этих металлов и исходных реагентов бора в присутствии плазмы водорода в зоне реакции. В привилегированном варианте четыреххлористый титан и хлорид бора смешаны с горячим

потоком водорода, в плазменном нагревателе. У преобладающего числа частиц боридов крупность частиц в интервале между 0.05 и 0.7 микрон.

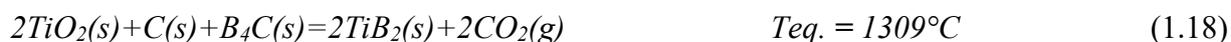
Известен способ получения диборида титана восстановлением порошкообразного диоксида титана пропаном в присутствии порошка бора в азотном плазменном потоке [189]. Способ перспективный, но при использовании в качестве источника углерода горючего газа (пропана) существует вероятность образования взрывоопасной пропановоздушной смеси при разгерметизации плазмохимического реактора. Кроме того, получить данным процессом чистый, без примесей, диборид титана невозможно, поскольку по данным рентгенофазового анализа в продуктах реакции после закалки наряду с ним содержится и титан. Однако для применения в технических целях, особенно в металлургии, это не критический признак для коммерческого применения.

1.5.2.3 Карботермический способ получения диборида титана

В патенте [190] диоксид титана 160 граммов (2 мкм), борная кислота 321 грамм (200 мкм), и ацетиленовая сажа 120 граммов (0.4 мкм) загружались в 7 литров воды. В подготовке пульпы использовался диспергирующий агент TRITON™ X-100 в количестве 70 мл. После сушки пульпы смесь нагревалась в инертной среде Ar или атмосфере CO в трубчатом реакторе или в тигле при температурах от 1200 до 2500°C с выдержкой в течение от 1 секунды до 5 минут для преобразования в диборид титана. Предпочтительные температуры 1500 до 2500°C. После этой выдержки печь отключалась и остывала в атмосфере Ar до комнатной температуры. Средняя крупность частиц в диапазоне 10 - 150 мкм.

Одной из основных проблем карботермических методов синтеза – качество механического смешивания всех трех исходных компонентов сырья. С учетом этого в работе [191] представлен метод синтеза диборида титана (TiB₂) восстановлением покрытого углеродом оксида титана (TiO₂), смешанного с карбидом бора (B₄C). Порошки TiO₂ Degussa P-25 с площадью поверхности около 50 м²/г и отношением фаз анатаз/рутил 70/30 %, B₄C с площадью поверхности приблизительно 18 м²/г использовались как стартовые порошки.

TiO₂ был покрыт углеродом расщеплением пропилена (C₃H₆), что создавало условия для прилипания углерода к поверхности TiO₂. Процесс покрытия углеродом осуществлялся в стальной трубе диаметром 10 см и длиной 35 см. Покрытый углеродом TiO₂ был механически смешан с B₄C. Синтез TiB₂ из этой смеси происходил при 1400°C в атмосфере аргона.



Обжиг в трубчатой печи (Carbolite STF 17/75/300) при 1400°C в течение 2 часов в потоке аргона (1 л/мин) обеспечивает карботермическую реакцию. Нагревание и охлаждение

осуществлялись со скоростью 4°C/мин. Результаты суммированы в Таблица 1.7. Свойства коммерчески доступного TiB₂ были также включены в таблицу для сравнения.

Таблица 1.7 – Свойства порошков TiB₂

Прекурсор	Массовые потери при 1400°C, (%)	ВЕТ поверхность (м ² г ⁻¹)	Углерод (мас. %)	Кислород (мас. %)	Ср. размер частиц (µm)
2,73 мас. % C	34,8	2,0	0,0671	12,4	—
8,75 мас. % C	45,9	7,25	1,69	1,66	0,7-0,9
10,68 мас. % C	47,4	19	4,48	2,02	-
H,C, Starck	—	3,25	0,25	2,0	1-3

Таблица указывает превосходство порошков TiB₂ от прекурсора, содержащего избыток 8.75 мас. % C. У этого TiB₂ продукта малая крупность частиц (0.7-0.9 мкм), высокая чистота и площадь поверхности ВЕТ около 7.3 м² г⁻¹.

В способе синтеза диборида титана [193, 194] приготовление водной дисперсионной смеси оксида титана, оксида бора (или борной кислоты) и углерода (сажа или графит) (1 моль TiO₂ + 1,12 моль B₂O₃ + 5,12 моль углерода и 3 моля воды) предварительно ведут в 4-литровой мельнице тонкого помола с вертикальным валом (Union Process, Акрон, Огайо) с истирающей средой из оксида циркония диаметром 5 мм в течение 15 минут. Кроме того, к смеси добавляли 0,25 мас. % оксида железа в качестве катализатора. В результате получали сыпучий порошок из сферических частиц. Чтобы помешать псевдооживлению порошка в реакторе, порошок агломерировали в шары, смешивая порошок и 18 мас. % деионизированной воды (в качестве связующего) в смесителе «Айриха» (Eirich Machines, Чикаго, Иллинойс), используя низкую скорость перемешивания (770 об/мин) и низкую скорость вращения бегунов (314 об/мин) в течение общего времени, равного 15 минутам. Полученные в результате 3-5 мм агломераты сушили при 75°C в течение 24 часов (на воздухе). В результате получали агломерированную смесь прекурсоров TiB₂. Карботермический процесс получения диборида титана ведут в трубчатой печи при 1300÷1700°C в соответствии с основными процессами синтеза: $TiO_2 + 2H_3BO_3 + 5C \rightarrow TiB_2 + 3H_2O + 5CO$. Рентгенофазовый анализ (РФА) продукта диборида титана обнаружил диборид титана (TiB₂) в качестве основного компонента со следами оксидов титана (Ti_xO_y).

В исследованиях [195] синтез порошка TiB₂ проводили путем карботермического восстановления порошка диоксида титана (анатаз, 0,68 мкм) карбидом бора (B₄C, 5,83 мкм) и углеродом (сажа, 3,14 мкм). TiO₂ (63,2 мас. %) смешивали в этаноле с 22,3 мас. % B₄C и 14,5% C. Порошковую смесь перемешивали и подвергали ультразвуковой обработке для достижения хорошей гомогенности. После сушки при 75°C в течение 8 часов смесь подвергали термообработке в графитовой печи с нагревом до 1050°C, а затем со скоростью 200К/ч до 1400°C с выдержкой в течение одного часа.

Реакция карботермического восстановления представляет собой двухстадийный процесс, что подтверждено рентгеновской дифракцией и ранее описано Ваца [196]:



Порошок TiB_2 подвергали струйному измельчению до размера частиц 1,5 мкм.

В способе [197] для получения диборида титана шихту из смеси диоксида титана, борсодержащего реагента, и углеродного материала нагревали при температуре 1500-1700°C в течение 20-25 минут. Смешение компонентов шихты осуществляется при совместном просеивании.

В качестве углеродного материала используют высокодисперсный порошок нановолокнистого углерода с удельной поверхностью 138-160 м²/г, который получается растиранием в ступке его гранул размером 4-8 мм. Гранулы изготавливают каталитическим разложением газообразных предельных углеводородов на никелевом катализаторе при температуре 550°C. Гранулы образованы плотно переплетенными нитями нановолокнистого углерода длиной до 4 мкм и диаметром 10-100 нм (средний диаметр 73 нм). Поскольку величина удельной поверхности нановолокнистого углерода значительно выше, чем у сажи, искусственного графита и прокаленного нефтяного кокса, при смешении реагентов обеспечивается более тесный контакт между твердыми частицами реагентов. Это, в свою очередь, способствует повышению интенсивности процесса синтеза диборида титана. По этой причине отпадает необходимость в дополнительных операциях (смешение компонентов шихты в жидкостях с последующей сушкой суспензии), усложняющих процесс.

1.5.3 Механизм карботермического синтеза диборида титана

В работе [198] термодинамический анализ в системе $TiO_2-B_2O_3-C$ установил следующую последовательность карботермического восстановления TiO_2 :



Параллельно с этим процессом B_2O_3 восстанавливается графитом до В или B_4C , после чего монооксид TiO и В (B_4C) реагируют до образования TiB_2 . Карботермическое восстановление необходимо проводить в атмосфере вакуума или инертного газа с целью снижения температуры реакции, что повышает производительность и сокращает срок реакции.



Современные результаты термодинамической оценки синтеза TiB_2 карботермическим методом по реакции ((1.23) для интервала $T = 1000 \div 2000K$ представлены авторами в форме температурной зависимости изобарного потенциала ΔG_T , принимая во внимание влияние давления выделяемого газообразного продукта P_{CO} по отношению к общему давлению в системе P^0 :

$$\Delta G_R = 1338630 - 860.29T + 5RT \ln (P_{CO}/P^0), \quad Дж/моль \quad (1.24)$$

При $P_{CO} = 1$ атм (101325 Па) ΔG_T находится в отрицательной области, а реакция (1.24) становится термодинамически вероятной при 1600К. Для осуществления синтеза при 1300К требуется снижение давления в 100 раз до $P_{CO} = 0.01$ атм (1013 Па). Эта процедура открывает основную возможность низкотемпературного синтеза TiB_2 .

В последующих исследованиях те же авторы [199] развивают термодинамические представления о механизме карботермического восстановления смесей оксидов титана и бора экспериментами в системе $TiO_2-B_2O_3-C$. Уточнена последовательность восстановления оксида титана

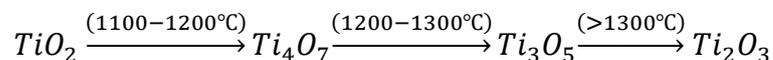


Установлено, что TiB_2 начинает формироваться примерно при 1300°C, но оптимальными условиями синтеза диборида титана представляются предварительное измельчение реакционной смеси в шаровой мельнице в течение 24 часов с последующим нагревом и выдержкой при температуре 1450°C в течение 3 часов в вакууме (50 Па). В результате получен порошок с чистотой 98% диборида титана по массе со средним размером частиц 2-3 мкм.

В следующей работе [200] в тех же условиях, но с мольным соотношением составляющих реакционной смеси $TiO_2 : B_2O_3 : C$ (графит) = 1:5:1.5, позволил установить поэтапный механизм синтеза в следующем порядке:



Схематично процессы восстановления оксидов титана представлены в следующей последовательности:



Оксиды TiO_2 и B_2O_3 при температурах 1200-1300°C восстанавливаются углеродом до промежуточных продуктов Ti_3O_5 и B_2O_2 , и далее при температурах выше 1300°C промежуточные продукты Ti_3O_5 и B_2O_2 вместе восстанавливаются углеродом до TiB_2 .

Этот механизм синтеза TiB_2 карботермическим восстановлением TiO_2 и B_2O_3 был фактически подтвержден в следующей работе авторов [201]



Указывается, что в процессе карботермического восстановления TiO_2 при низких температурах наиболее стабильными продуктами являются Ti_4O_7 и Ti_3O_5 . При температурах выше $1300^\circ C$ наиболее стабильным продуктом восстановления является Ti_3O_5 .

Реакции	ΔG_R , Дж/моль	Температура образования, $^\circ C$
$4TiO_2 + C = Ti_4O_7 + CO$	$\Delta G_R = 267503 - 196,88T$	1085,7
$3Ti_4O_7 + C = 4Ti_3O_5 + CO$	$\Delta G_R = 255707 - 174,05T$	1196,1
$2Ti_3O_5 + C = 3Ti_2O_3 + CO$	$\Delta G_R = 245225 - 157,654T$	1282,5
$Ti_3O_5 + 3B_2O_3 + 14C = 3TiB_2 + 14CO$	$\Delta G_R = 3751336 - 2386,693T$	1296,8

Эти выводы и поэтапный порядок восстановления были подтверждены рентгенофазовым анализом, электронной микроскопией и термоанализом.

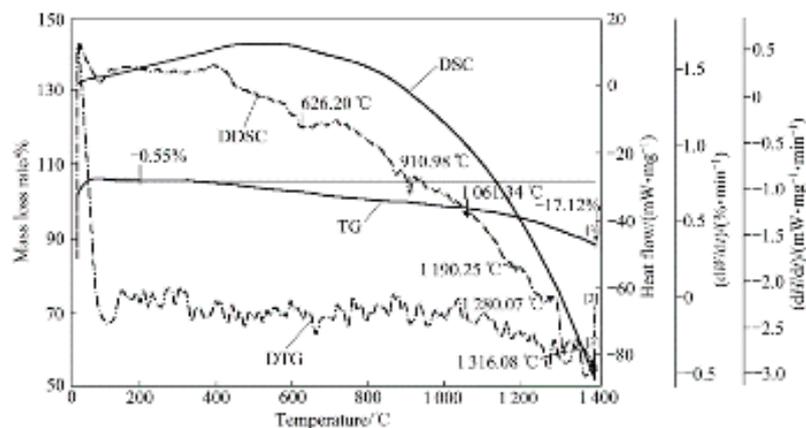
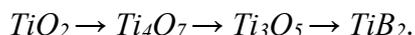


Рисунок 1.39 – Результаты ТА карботермического восстановления в системе $TiO_2 + B_2O_3 + C$

В процессе синтеза TiB_2 карботермическим восстановлением TiO_2 и B_2O_3 на кривой DDSC существует несколько эндотермических пиков, которые соответствуют поэтапным реакциям восстановления



В реакционной системе B_2O_2 (газ) и Ti_3O_5 (тв) являются предвестниками формирования TiB_2 карботермическим восстановлением.

Как следует из результатов РФА, первые пики диборида титана возникают при $1300^\circ C$ и при $1450^\circ C$ фаза TiB_2 является единственной.

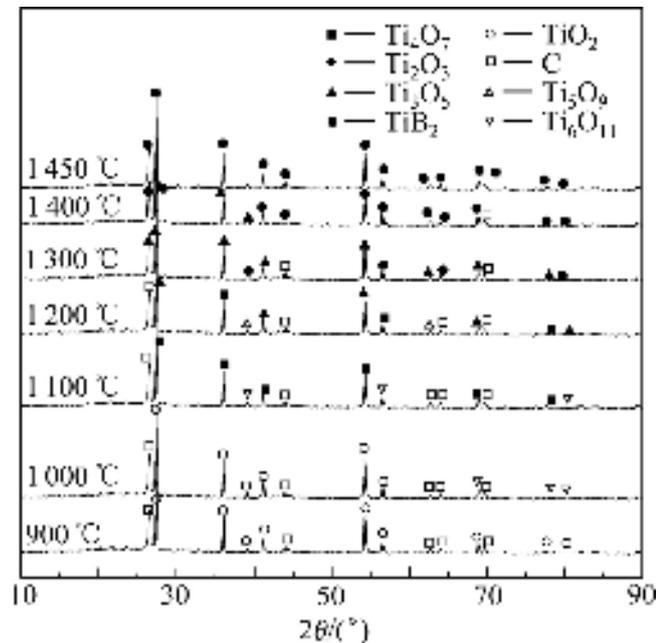


Рисунок 1.40 – Результаты рентгенофазового анализа

1.5.4 Низкотемпературный синтез диборида титана

По понятным причинам существуют попытки, иногда экзотические, синтеза диборида титана при пониженных температурах. Однако, чаще всего, они имели непроизводительный выход материала и заканчивались на лабораторной стадии. Тем не менее, они заслуживают внимательного изучения, поскольку имеют рациональные направления поиска решений для крупномасштабных производств.

Способ получения борида металла [210] взаимодействием в инертной атмосфере оксидов тугоплавких металлов с элементарным бором или его оксидами в суспензии из натрия и калия осуществляют при температуре 815-1100 °C. В герметичный автоклав помещают 10 частей диоксида титана, 60 частей оксида бора и 120 частей натрия. Нагрев осуществляют в атмосфере аргона до температуры 870 °C с выдержкой при этой температуре при перемешивании смеси в течение двух часов. Затем продукт фильтруют при этой температуре и фильтрат натрия истекает через выходное отверстие на дне тигля. Отфильтрованный продукт промывают метанолом от натрия. Затем осадок в обычной атмосфере повторно фильтруют в горячей воде. Получен выход 90% теоретического для TiB₂. Этот продукт идентифицирован с помощью рентгенограммы, а химический анализ 68,5% титана и 30% бора близок к теоретическому составу. Средний размер частиц продукта составляет менее 1,5 мкм.

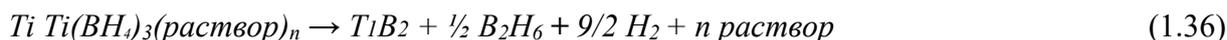
Получение миллимикронных частиц TiB₂ для композитов Ti/TiB₂ осуществлялось низкотемпературным растворно-химическим синтезом [211]. Работа проводилась в атмосфере азота. Применялись недорогие и доступные исходные компоненты, что открывает возможность для массового производства. Исходные реактивы сушили и обескислороживались. Triglyme раствор TiCl₄ охлаждался до 0 °C, затем NaBH₄ добавлялся при перемешивании. Раствор

изменялся на бирюзово-голубой и осаждался NaCl. Смесь перемешивалась в течение 12 часов при 20°C, чтобы закончить реакцию в уравнении:



NaCl после этого удалялся фильтрованием. Полученный ярко-синий фильтрат, который содержал промежуточный $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3(\text{раствор})_n$, доводился до кипения (216°C). В течение 1-го часа после кипения формировалось большое количество черного осадка. Когда осаждение пошло в завершение (2-3 часа), черное тело было собрано фильтрацией и высушено в сухих и бескислородных условиях.

Черный остаток нагревался под динамическим вакуумом (10^{-3} Торр) при 950°C в кварцевой трубе в течение 8 часов.



Остаточная органика удалялась, а остаточный NaCl возгонялся на холодный конец трубы.

Анализ остающегося черного тела РФА указал, что фазовая смесь состоит из TiB_2 и TiBO_3 . Появление TiBO_3 , возможно, результат окисления TiB_2 во время или после термообработки.

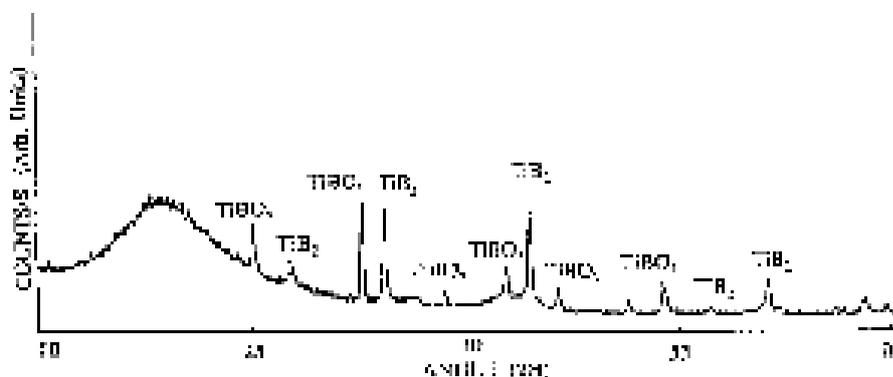


Рисунок 1.41 – Результаты РФА продукта, полученного растворно-химическим способом и отожженным в вакууме при 950°C в течение 8 часов [211]

Помимо идентифицированных кристаллических фаз TiB_2 и TiBO_3 очевидно присутствие большого количества аморфного компонента, состав которого авторами не исследовался.

Для синтеза частиц TiB_2 нанометрового размера применялись две методики газофазного сжигания паров натрия с TiCl_4 и BCl_3 в аргоне и при низком давлении: низкотемпературная печь и высокотемпературный проточный реактор [212, 213]. Оба метода позволяют синтезировать частицы TiB_2 диаметром менее 15 нм газофазной реакцией натрия с TiCl_4 и BCl_3 в условиях низких и высоких температур:



Продукт сгорания NaCl эффективно удаляется из TiB_2 путем промывки водой или сублимации в вакууме. Материал, собранный из низкотемпературной горелки и отожженный при 1000°C, состоит из слабо агломерированных частиц размером от 20 до 100 нм. Промытый

материал из высокотемпературного проточного реактора состоит из высушенных агломератов с размером частиц 3-15 нм.

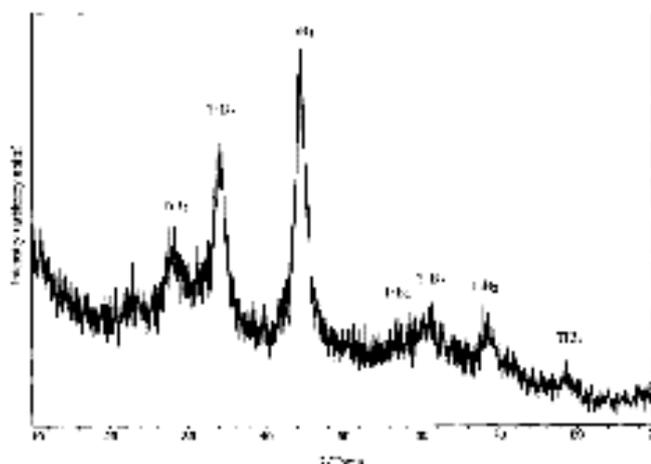


Рисунок 1.42 – Типичный результат РФА для промытого водой образца TiB_2 , полученного в пламени $Na / TiCl_4 / BC1_3 / Ar$.

Эксперименты с низкотемпературной горелкой обнаруживают потенциал для коммерческого производства неагломерированных порошков TiB_2 . Высокотемпературный проточный реактор имеет перспективу для получения нанокompозитных материалов Ti / TiB_2 *in situ*. Термодинамика предполагает, что этот процесс применим ко многим желаемым металлам, боридам, карбидам, нитридам и алюминидам.

Диборид титана был синтезирован посредством бензол-термической реакции металлического натрия с аморфным порошком бора и тетрахлорида титана при $400^\circ C$ в автоклаве [214]. Для этого 1 г порошка аморфного бора (2 мкм), 25 мл бензола и 5 мл жидкого $TiCl_4$ были помещены в кварцевую трубку. Металлический Na (около 4,5-5,0 г) отмывался от керосина промыванием бензолом, после чего добавлялся в кварцевую трубку. Затем кварцевая трубка помещалась в автоклав емкостью 50 мл из нержавеющей стали и запечатывалась в атмосфере аргона. Перед герметизацией автоклава, примерно 10 мл бензола была введена в автоклав для баланса тепла и давления.

Автоклав разогревали до $400^\circ C$ с выдержкой в течение 8 часов для осуществления процесса



Затем система охлаждалась до комнатной температуры вне печи. Полученный образец для удаления примесей несколько раз промывали в чистом спирте, дистиллированной воде и ацетоне. Конечный продукт в виде порошка после вакуумной сушки при $60^\circ C$ в течение 12 часов имел массу 2,145 г и серый цвет.

Картина рентгеновской дифракции (XRD) может быть проиндексирована гексагональной ячейкой TiB_2 и постоянными решетки $a=3.027$ и $c=3.228 \text{ \AA}$.

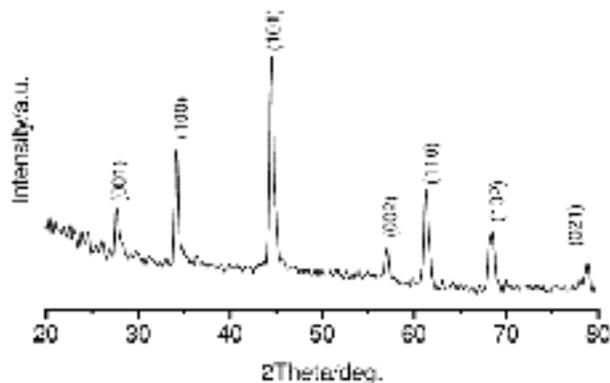


Рисунок 1.43 – Результаты РФА образцов продуктов синтеза TiB_2 [214]

Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) обнаруживают мольное отношение Ti:B как 1:1,766. Изображения ТЕМ показывают, что средний размер частиц находится в диапазоне 15-40 нм. Это исследование показывает, что сольвотермический синтез может быть способом получения наноматериалов диборида титана.

В работе [215] сообщается о способе синтеза нанокристаллический диборид титана по реакции:



Процедура подготовки включала смешивание безводного $TiCl_4$ (0.03 молей), MgB_2 (0.03 молей) и избыточного Mg (0.05 молей), которые помещались в автоклав нержавеющей стали емкостью около 50 мл. Автоклав нагревался до $650^\circ C$ и выдерживался в течение 8 часов, затем охлаждался до комнатной температуры. Продукт отмывался разбавленной соляной кислотой и дистиллированной водой от $MgCl_2$ и других примесей. После сушки в вакууме при $60^\circ C$ в течение 4 часов был получен диборид титана со средней зернистостью приблизительно 40 нм.

В статье [216] авторы предлагают способ получения нанокристаллического TiB_2 при $400^\circ C$ методом восстановления-борирования, в котором порошки трибромида бора (BBr_3) и титана используют в качестве исходных материалов, а также металлического натрия в качестве восстановителя. Реакция может быть выражена следующим образом:



Процесс ведут в автоклаве в течение 6 часов, охлаждают и отмывают от примесей в воде и этаноле, после чего проводят вакуумную сушку при $60^\circ C$. Рентгенофазовый анализ (XRD) подтвердил присутствие гексагонального TiB_2 с постоянными решетками $a = 3,028$ и $c = 3,223 \text{ \AA}$.

Нанокристаллический диборид титана (TiB_2) с гексагональной ячейкой был получен реакцией $TiCl_4$ с $NaBH_4$ в температурном интервале $500-700^\circ C$ в течение 12 часов в автоклаве [217].

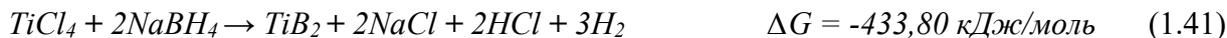
Избыток 5 граммов порошка $NaBH_4$ (чда) и жидкий аналитически чистый $TiCl_4$ (3 мл) вводились в кварцевую трубку, которая помещалась в автоклав из нержавеющей стали. Автоклав

запечатывался в атмосфере аргона Ar и нагревался до 500, 600 или 700°C в течение 12 часов. Затем естественно охлаждался до комнатной температуры.

При 500°C происходило разложение $\text{NaBH}_4 \rightarrow \text{BH}_3 + \text{NaH}$ и затем



В итоге



В результате этих процессов были получены черные порошки, которые промывали дистиллированной водой и этанолом несколько раз, чтобы удалить загрязнения. Конечные продукты подвергались вакуумной сушке при 60°C в течение 4 часов. На Рисунок 1.44 представлены результаты РФА анализа полученных продуктов. Все восемь пиков могут быть идентифицированы как гексагональный TiB_2 .

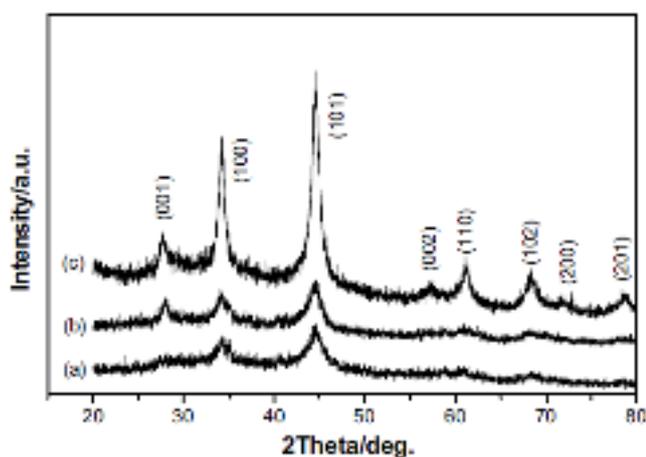


Рисунок 1.44 – РФА образцов TiB_2 , полученных при взаимодействии TiCl_4 и NaBH_4 в течение 12 часов при (a) 500°C; (b) 600°C; (c) 700°C [217]

По мере уменьшения температуры реакции от 700 до 500°C дифракционные пики расширяются, что указывает на ослабление кристаллической структуры частиц диборида титана.

По результатам РФА установлены параметры решетки гексагонального TiB_2 – $a = 3,032$ и $c = 3,229$ Å. Электронной микроскопией (ТЕМ) установлен средний размер частиц 15 нм для порошка, полученного при 600°C. Высокая температура реакции синтеза благоприятствует для кристалличности и увеличения размера кристаллитов образцов.

Для получения недорогостоящих гелей и порошков диборида (TiB_2) и карбида титана (TiC) авторы использовали золь-гель-процесс [196]. В этом процессе лимонная кислота используется для хелатирования прекурсоров титана и бора и этиленгликоля для реакции с образованием органических эфиров. Синтез происходит в два этапа:



Карботермическое восстановление геля в течение 2 часов при 1200°C привело к образованию TiB_2 и TiC . В течение 1 часа при 1300°C были сформированы хорошо сформированные шаровидные кристаллы TiC с размером частиц около 200 нм и

гексагональными пластинчатыми зернами TiB_2 с размером частиц около 2 мкм и толщиной 200 нм.

В патенте [218] исходную смесь хлоридов титана и бора, содержащую 3-5% избытка хлорида бора от стехиометрии, восстанавливают натрием в атмосфере аргона. Для синтеза используют герметичный реактор с крышкой и тиглем из нитрида бора, который помещается в шахтную электропечь. На крышке монтируется охлаждаемая емкость для трихлорида бора и тетрахлорида титана и дозатор. Исходный натрий загружали в тигель и в атмосфере аргона разогревали до 600°C, после чего осуществляли подачу смеси хлоридов. Процесс синтеза диборида титана протекал при температуре 900-1000°C по реакции:



По окончании процесса восстановления охлажденную реакционную массу измельчали и подвергали гидрометаллургической обработке в растворе соляной кислоты. Синтезированный диборид титана имеет размер зерен 30-50 нм и стехиометрический состав и характеризуется улучшенными технологическими характеристиками.

Порошки диборида титана были подготовлены золь-гель методом и восстановлением карбида бора при использовании ТТИР (тетраизопропил титана $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$) и B_4C как источников бора и титана [219]. Исследовалось влияние концентрации ТТИР, температуры реакции и молярного отношения предшественников на синтез диборида титана.

Прежде всего осуществляли гидролиз ТТИР с четырьмя молярными эквивалентами дистиллированной воды в растворителе IPA (изопропиловый спирт, C_6H_5OH , 99%-ая чистота) при энергичном перемешивании. Дистиллированная вода (для гидролиза ТТИР) разбавлялась IPA для задержки быстрого гидролиза ТТИР. Затем порошок B_4C диспергировался в 100 мл IPA и хорошо перемешивался.

Готовились три различных концентрации ТТИР в IPA: 0,033, 0,050 и 0,1 М. Молярное отношение $B_4C : Ti : H_2O$ составляло $x:1:4$, где x изменялся от 1,3 до 2,5.

Таблица 1.8 – Количество исходных материалов и молярное отношение B_4C к ТТИР.

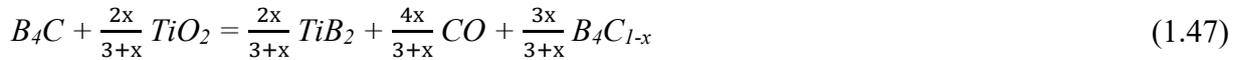
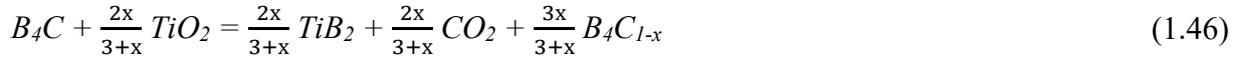
B_4C (гр)	$B_4C/ТТИР$	ТТИР (cm^3)	IPA (cm^3)
5	1,3	19,51	1374
5	1,5	16,90	1190
5	1,7	14,92	1050
5	2	12,68	893
5	2,3	11,02	776
5	2,5	10,14	714

ТТИР с H_2O добавлялись к диспергированной суспензии. Процесс проводится при комнатной температуре и $pH=7$.





Получающаяся темная суспензия перемешивалась в течение 105 минут при комнатной температуре. Последующая сушка производилась под вакуумом при 140°C для удаления летучих компонентов. Затем порошок обрабатывался при 900-1200°C в графитовом тигле при 1 атм в аргоне в течение 1 часа, инициируя следующие процессы:



Количество TiB_2 в конечном продукте и расход всех реагентов зависит, очевидно, от количества исходного TiO_2 , источник которого ТТИР.

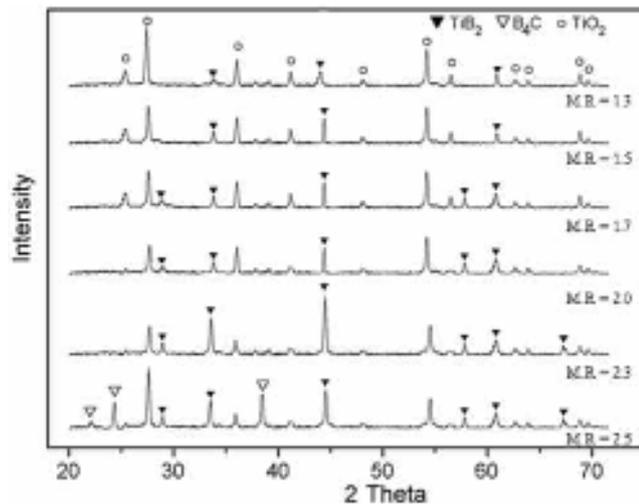


Рисунок 1.45 – РФА синтезируемого TiB_2 при 1100°C с различным MR молярным отношением B_4C к ТТИР [219]

В структуре рентгенограммы образца с молярным отношением B_4C к ТТИР равным 1,3 наблюдаются пики TiO_2 и только основные пики TiB_2 . На этом основании предположено, что количества карбида бора было недостаточно для полного взаимодействия с двуокисью титана, таким образом весь B_4C и соответствующее количество TiO_2 взаимодействовали, чтобы формировать TiB_2 .

Увеличивая молярное отношение B_4C к ТТИР до 1,5, получали на 33 % большее количество TiB_2 . Поскольку молярное отношение B_4C к ТТИР увеличилось, дифракционные максимумы диборида титана увеличились наряду с уменьшением пиков двуокиси титана. Когда отношение достигло 2.3, в структуре РФА появились пики B_4C наряду с уменьшением TiO_2 до 17,4 мас. % и увеличением TiB_2 до 63,3 мас. %. Казалось, что было достаточно количества B_4C , чтобы взаимодействовать со всем TiO_2 , но возможно времени термической обработки или температуры было недостаточно, чтобы вызвать расход всех реагентов. При увеличении отношения более 2.5, появилось обратное влияние, и интенсивность пиков TiO_2 увеличилась и интенсивность пиков TiB_2 уменьшилась (Рисунок 1.45).

Увеличение температуры от 1100°C до 1200°C (при молярном соотношении $B_4C/TiIP = 2,3$) приводило к расходу всех реагентов и формированию чистых порошков диборида титана.

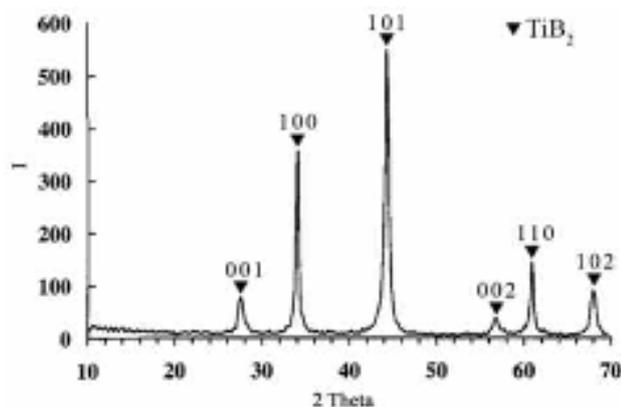


Рисунок 1.46 – Иллюстрация 7. РФА образца с молярным отношением 2,3 термически обработанный в течение 1 часа при 1200°C [219]

Задачей изобретения [220] является разработка энергосберегающего способа синтеза порошка диборида титана в не агломерированной форме в мягких температурных условиях, предназначенного, в первую очередь, для материала смачиваемого катода, который обеспечивал бы технологичность процесса при необходимом качестве продукта синтеза и приемлемых экономических показателях.

Порошок диборида титана получают при проведении карботермической реакции между мелкодисперсными порошковыми компонентами шихты из безводного диоксида титана, борного ангидрида или борной кислоты и углерода в виде сажи. Борную кислоту или борный ангидрид вводят в порошковую шихту в виде раствора, а синтез проводят при температуре не выше 1200°C в течение 3-4 часов.

Товарный диоксид (пигмент) и сажа имеют нужную дисперсность, и задача состоит во введении борного ангидрида тоже в виде высокодисперсных частиц. Последнее достигается путем добавления к шихте раствора борной кислоты (H_3BO_3) в расчетном количестве, и дальнейшего выпаривания до полного удаления связанной воды ($2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O$, 160-200°C), в результате чего образуется борный ангидрид в виде высокодисперсных частиц конденсационного происхождения, равномерно распределенных в объеме порошковой шихты.

Эксперименты проведены с одинаковым стехиометрическим составом шихты в соответствии с уравнением (1.48), т.е. при использовании борной кислоты вместо борного ангидрида суммарная реакция синтеза выглядит следующим образом:



Результаты показали, что оптимальная температура синтеза составляет 1200°C, продолжительность термообработки - 3-4 ч.

Основную часть порошка TiB_2 составляют не агломерированные гексагональные пластинчатые кристаллы диборида титана до 5-10 мкм в поперечнике и до 4 мкм толщины.

Карбид и монооксид титана, как известно, рентгенографически трудноразличимы, но совместное применение микрорентгеноспектрального анализа показало присутствие обоих этих веществ в виде кристаллов октаэдрического строения размером 2-3 мкм. Кроме этих соединений обнаружены оксиды титана различных промежуточных степеней окисления.

1.6 Свойства диборида титана

Согласно диаграмме состояния Ti–B (Рисунок 1.47) [221 - 223] в системе образуется четыре бориды: TiB, Ti₃B₄, TiB₂, Ti₂B₅, а также твердый раствор примерного состава Ti₂B₅₀.

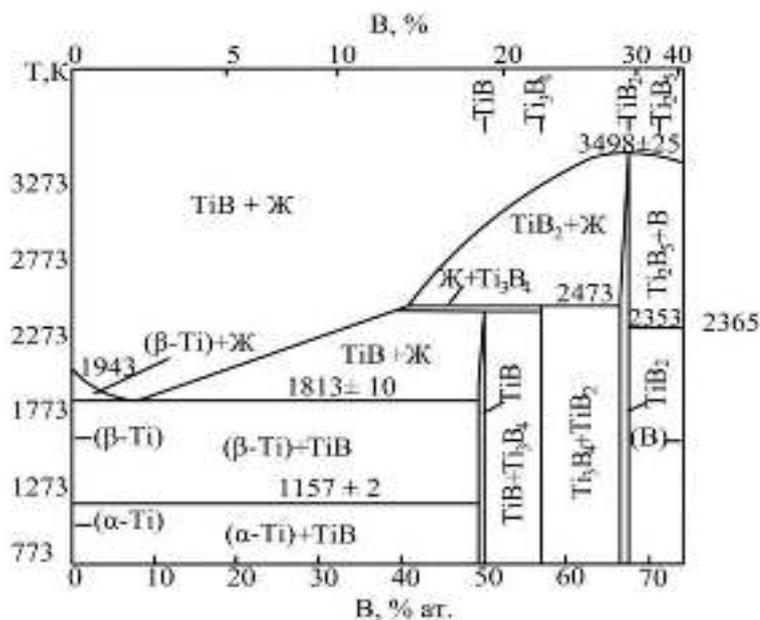


Рисунок 1.47 – Диаграмма состояния системы титан - бор

При температуре 1813K (1540°C) кристаллизуется эвтектика (β-Ti) + TiB. Соединение TiB₂ плавится конгруэнтно при 3498K (3225°C) и имеет небольшую область гомогенности, ширина которой зависит от температуры. Соединения Ti₃B₄ и TiB образуются по перитектическим реакциям при температурах ~2473 и 2453K (2180°C), соответственно.

1.6.1 Структура и физико-химические свойства

Бориды титана, также как и карбиды и нитриды металлов IVB и VB групп, классифицируется как ультравысокотемпературная керамика (UHTCs) [224] с комплексом связей различных типов и, соответственно, комбинацией металло- и керамоподобных свойств [225]. Его кристаллическая структура так же, как и других диборидов переходных металлов, включая ZrB₂, CrB₂, TaB₂ и NbB₂, является гексагональной (AlB₂-тип, пространственная группа P6/mmm). Как показано на Рисунок 1.48, структура построена из слоев атомов B в двумерных подобных графиту кольцах или сетках, которые чередуются с гексагонально плотноупакованными слоями металла (Me). У Каждого Me атома есть 6 равноотстоящих Me соседей в его плоскости и 12 равноотстоящих соседей B (6 выше и 6 ниже Me слоя). Каждый B окружен 3 соседями B в его плоскости и 6 Me атомами (3 выше и 3 ниже слоя B) [226].

Параметры решетки TiB_2 [228, 229], имеют небольшую квадратичную зависимость от температуры, которая учитывает линейную температурную зависимость коэффициента теплового расширения (Рисунок 1.49).

Прочность связи Ме-В в диборидах зависит от электронной локализации атомов бора В вокруг атомов металла Ме. Валентная электронная конфигурация в изолированном атоме В с электронной оболочкой имеет несовершенный характер $1s^2 2s^2 2p^1$.

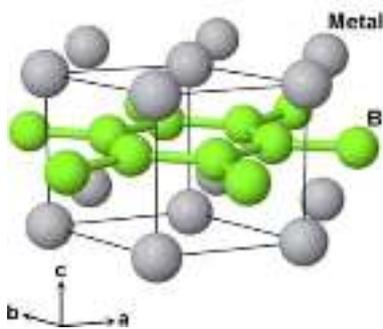
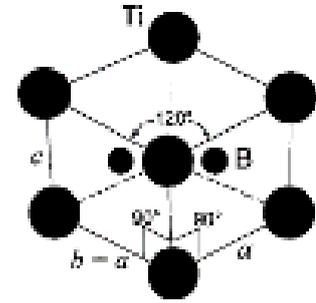
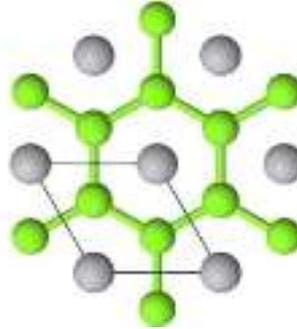


Рисунок 1.48 – Виды с боку и сверху кристаллической структуры типа AlB_2 [227]



$$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

Рисунок 1.49 – Элементарная ячейка монокристаллического TiB_2

Поэтому атом бора, имеющий в изолированном состоянии конфигурацию $s^2 p$, при образовании боридов титана стремится приобрести более устойчивые конфигурации sp^2 и sp^3 путем одноэлектронного $s \rightarrow p$ – перехода, т. е. бор преимущественно является акцептором электронов. Его акцепторная способность реализуется за счет валентных электронов партнера по соединению, а также в результате образования непосредственных связей между атомами бора В-В, имеющих ковалентный характер. Поэтому в боридов образуются ковалентные связи между атомами титана $Ti - Ti$ с долей металлической составляющей, преимущественно металлические связи между атомами титана и бора $Ti - B$ и ковалентные связи $B - B$. При этом Ме атом отдает два электрона (один к каждому В), что преобразовывает Ме во вдвойне заряженный катион, в то время как атомы В становятся однозарядными анионами. Следовательно, формула MeB_2 может быть выражена как $Me^{2+}(B^-)_2$ [224].

Прочность и комбинация типов связей влияют на материальные свойства. Металлическая связь в Ме слоях приводит к высокой удельной электропроводности и удельной теплопроводности, в то время как прочная ковалентная связь в слоях В дает высокую твердость и величины модуля упругости [230]. Некоторые обобщенные структурные, физические и теплофизические свойства TiB_2 и HfB_2 по сравнению с характеристиками Al_2O_3 представлены в Таблица 1.9 [224, 231 - 236].

Таблица 1.9 – Основные структурные, физические и механические свойства TiB_2 и HfB_2 по сравнению с Al_2O_3

Дибориды		Ед. изм.	TiB_2	HfB_2	Al_2O_3
Кристаллическая структура			Гексагональная AlB_2 $R\bar{6}/mmm$		Гексагональная $R3c$
a		Å	3,028	3,141	4,756
c		Å	3,228	3,47	12,99
Ме-В связь длина		Å	2,38	2,51	-
В-В связь длина		Å	1,748	1,813	-
Плотность		г/см ³	4,52	11,21	3,99
Точка плавления		°С	3225	3380	2327
Кэф. термич. расширения		$10^{-6}K^{-1}$	7,4	6,3	8,0
Теплопроводность		Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	60-120	104	30,1
Электропроводность		С·м ⁻¹	$7,6 \times 10^6$	$9,1 \times 10^6$	-
Уд. электросопротивление	25°С	мкОм·см	15-20		
	400°С		36		
	700°С		46		
	1000°С		60		
Модуль Юнга		ГПа	560	480	400
Твердость		ГПа	25-35	28	18-21
Прочность на разрыв		МПа·м ^{1/2}	4-5	4	3,0
Прочность на изгиб		МПа	700-1000 (3-точки)	350-450 (4-точки)	323 (3-точки)

Благодаря высоким температуре плавления, коэффициенту теплового расширения при относительно низкой плотности, высокому модулю упругости/твердости, и превосходным эрозийным и коррозионным сопротивлениями, TiB_2 активно исследовался как перспективный материал для брони, режущих инструментов, высокотемпературных износостойких частей, нейтронных абсорберов [231, 233, 237 - 239].

Термодинамические и теплофизические свойства боридов титана изучались в работах [240 - 245] и приведены в Таблица 1.10.

Таблица 1.10 – Термодинамические и теплофизические свойства бора, титана и его боридов

Фаза	$T_{пл.}$, К	ΔH_{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/(моль·К)	Модуль Юнга, ГПа	C_{p298} , Дж/моль·К	$KTLP_{298}$, $10^{-6} K^{-1}$	λ_{298} , Вт/(см·К)
B	2103	-	5,90	282,2	11,09	4,8-7,0	27,4
Ti	1944	-	30,7	120	25,1	4,8	21,9
TiB_2	3498	266,1	31,4	540,53	44,18	5,2	64,5
TiB	2473	-	24,2	-	-	-	43,9
Ti_3B_4	2453	-	-	-	-	-	51,0

Критерием стойкости по отношению к расплавленным металлам является контактное взаимодействие диборида с расплавами [240,246 - 248].

Таблица 1.11 – Краевые углы смачивания боридов расплавленными металлами.

Борид	Смачивающий металл	Т, К	Θ, град.,	
			Вакуум	Аргон
TiB ₂	Cu	1373-1573	-	143-124
	Ga	1073	115	-
	Co	1773-1873	20	64
	Al	1173-1523	38	-
	Fe	1823-1873	42-62	92
	Ni	1753-1873	20	72
ZrB ₂	Cu	1373-1573	-	135-132
	Ga	573-773	-	114
	Co	1773-1873	63	81
	Al	1173-1523	60	-
	Fe	1923-1873	72	102
	Ni	1753-1873	65	78
CrB ₂	Cu	1373-1573	-	26-15
	Ga	473-773	128-123	-
	Co	1773	15	28
	Al	1173-1373	107-102	-
	Fe	1813	30	-
	Ni	1723	20	21

В интервале температур 900 - 1180°C TiB₂ и ZrB₂ достаточно хорошо смачиваются расплавом алюминия.

1.6.2 Окисление порошков и компактных изделий из диборида титана

По стойкости против окисления диборид титана TiB₂ занимает среднее положение в группе наиболее технически востребованных боридов [249]:



Сообщалось, что в температурном интервале от 400 до 900°C и от 1000 до 1100°C окисление монолитных TiB₂ сопровождалось появлением кристаллического TiO₂ и B₂O₃ [250]. Эти оксиды (в стекловидной форме или в форме пара выше 1000°C) были обнаружены после окисления при 700-900°C порошкового и уплотненного TiB₂ [251]. Присутствие Ti₂O₃ было обнаружено в образцах диборида титана, используемого для электротехнических целей [252]. Небольшие количества Ti₂O, TiO, Ti₂O₃ и TiBO₃ обнаружены в спеченном микроволнами и не содержащего любых спекающих добавок TiB₂ в аргоне [253].

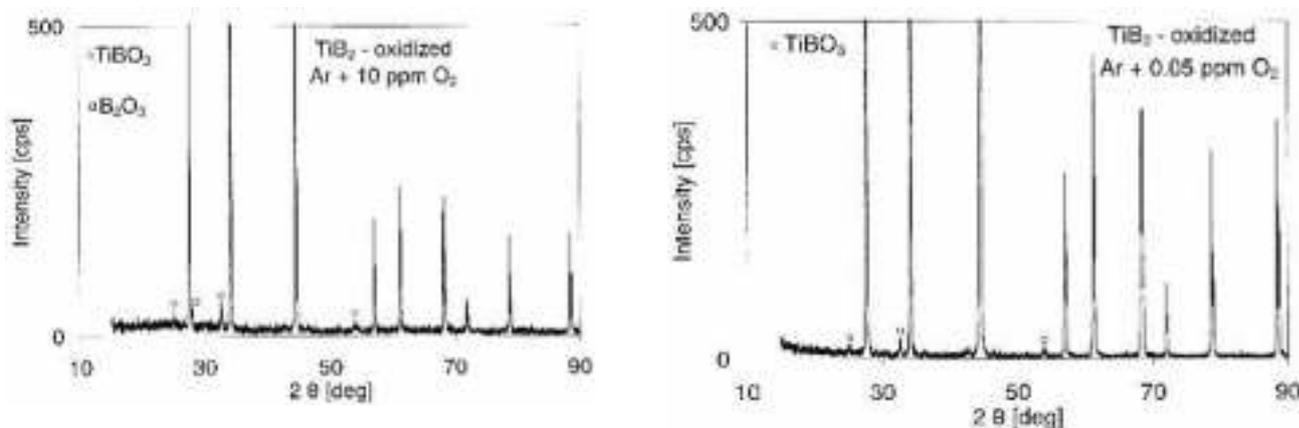
В работе [254] окисление TiB₂ изучалось в двух различных интервалах парциального давления кислорода при относительно низких температурах от 100 до 900°C. Порошки TiB₂ (H. C. Starck, Berlin, Germany; Grade E_t), исследовались термогравиметрическим балансом (950 Thermogravimetric Analyzer, Du Pont) в проточной атмосфере аргона (45 см³/мин) содержащего

0,05 и 10 ppm кислорода, и в воздухе. Аргон с 10 ppm кислорода был аргоном обычной чистоты (Linde Specialty Gases). Аргон с 0,05 ppm кислорода получен предварительной очисткой обычного аргона пропусканием через скруббер OxiClear (Model No. DGP-125-R1, Labclear, Oakland, CA). Динамические эксперименты окисления были выполнены в двух температурных интервалах: $25 \div 400^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ и $25 \div 900^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ при скорости нагрева $15^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для баланса использовалась самая чувствительная шкала 0,0079 мг/минуту (0.2 мг/дюйм). Погрешности измерения изменения веса составляли 0,01 - 0.03 %, в зависимости от объема образца (30 - 85 мг).

Исходный порошок крупностью 2-6 мкм содержал $1,0 \pm 0,1$ мас. % кислорода.

При окислении образцов TiB_2 на воздухе между 85 и 400°C изменение массы обнаруживается в интервале $50\text{-}110^\circ\text{C}$ в период удаления воды и соответствует уменьшению массы на 0.09 % от начальной. Привес образцов начинается при достижении 220°C , а при 400°C составил $0,35 \pm 0,03$ %.

Подобные эксперименты повторены при низком парциальном давлении 10 ppm кислорода в атмосфере аргона. Изменение веса при 422°C составило $0,20 \pm 0,03\%$, а при нагреве до 900°C общее увеличение массы составило $2.56 \pm 0,03\%$. При содержании кислорода в Ar 0,05 ppm увеличение веса при 400°C незначительно, а при достижении 900°C составляло только $0,78 \pm 0,01$ %. Данные РФА исходных порошков показал присутствие исключительно TiB_2 . Подобный результат получен для порошков, обработанных в атмосфере воздуха при 400°C с привесом менее 0,3 %. Образец, который нагревался до 900°C в аргоне с 10 ppm кислорода показал присутствие другой фазы, бората титана TiBO_3 и следы кристаллического оксида бора B_2O_3 (Рисунок 1.50а).



10 ppm кислорода

0,05 ppm кислорода

Рисунок 1.50 – РФА порошка TiB_2 , окисленного в аргоне [254]

РФА образца, нагретого до 900°C в аргоне с 0.05 ppm кислорода, обнаруживает TiB_2 и очень малую относительную интенсивность TiBO_3 (Рисунок 1.50b).

Оксид бора в кристаллической форме был обнаружен только в образцах с увеличением массы более 2.5 %. В других экспериментах стеклофаза прослежена на стенке держателя,

подтверждая предварительные исследования. На основании полученных данных было предположено, что низкотемпературное с низким кислородным содержанием окисление TiB_2 соответствует уравнению



Эту реакцию можно считать промежуточной стадией к полному окислению до TiO_2 и B_2O_3 , которое может быть представлено следующим образом:



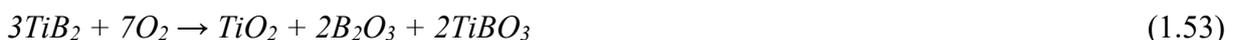
Таким образом исследования [254] показали, что борат титана $TiBO_3$ и оксид бора B_2O_3 являются главными формирующимися фазами при окислении TiB_2 в этом режиме.

В работе [255] исследовалось окисление плотных образцов TiB_2 . Горячепрессованный TiB_2 с 2.5 мас. % Si_3N_4 в качестве спекающей добавки был подвергнут окислению при температурах между $800\div 1200^\circ C$ в течение 10 часов. TiB_2 показал два явных типа окисления в зависимости от температуры. При температурах ниже $1000^\circ C$ параболическое увеличение массы наблюдалось в результате формирования TiO_2 (тв) и B_2O_3 (ж) на поверхности. Слой окисления состоял из двух слоев: внутреннего кристаллического TiO_2 и наружного главным образом из B_2O_3 . Когда температура окисления была выше $1000^\circ C$, наряду с кристаллическим TiO_2 формировался газообразный B_2O_3 . В этом случае, поверхность была покрыта крупными зернами TiO_2 , вкрапленными в малой матрице TiO_2 с очень определенной фактурой.

Методами термогравиметрии, рентгенографии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК спектроскопии неполного внутреннего отражения и рентгеновского энергодисперсионного анализа исследовано окисление частиц TiB_2 (в интервале размеров 75–1500 нм) при температурах до $1000^\circ C$ [265]. Начало окисления в зависимости от величины частиц зафиксировано при $210\text{--}475^\circ C$. Это различие предположительно связывается с деформационным влиянием под действием лапласовского давления ($P = 2\sigma/r$, где σ – поверхностное натяжение и r – радиус частиц). При окислении до температур менее $1000^\circ C$ фиксируется образование рутиловой модификации TiO_2 и оксида бора B_2O_3 . Кроме этих фаз, при температуре $1000^\circ C$ выявлено наличие бората титана $TiBO_3$. Во всех исследованных случаях реакция окисления протекает не до конца и среди продуктов окисления присутствует фаза исходного TiB_2 . Фазовый состав продуктов окисления частиц TiB_2 приведен ниже:

550°C	700°C	1000°C
TiB_2, TiO_2	TiO_2, B_2O_3, TiB_2	$TiO_2, B_2O_3, TiBO_3, TiB_2$

Полученные данные позволяют представить реакции окисления TiB_2 в самом общем виде следующим образом:



1.7 Высокотемпературный электрохимический синтез

Наряду с основными способами получения материалов различного функционального назначения (методы прямого синтеза, СВС и газофазный), широкие перспективы открываются при использовании высокотемпературного электрохимического синтеза (ВЭС) в солевых расплавах. Высокотемпературным этот метод исторически называют в связи с реализацией его в расплавленных солях, температура плавления которых требует ведения электрохимических процессов при высоких температурах относительно электрохимических процессов в водных растворах.

Первые работы по электрохимическому синтезу TiB_2 были опубликованы в 1929-1948 годах Andrieux [266 - 269]. Сообщается об осадках TiB_2 в виде порошка, полученных при электролизе (DC) из оксидных расплавов $B_2O_3-TiO_2-MgO-MgF_2$, $B_2O_3-TiO_2-CaO-CaF_2$, $B_2O_3-TiO_2-Na_2O-NaF$ при 950-1000°C на графите и подложках Inconel. Однако, бориды тугоплавких металлов, синтезируемые в этих работах, были сильно загрязнены бором, карбидом бора и углеродом.

Первое гладкое и с хорошей адгезией к подложкам Inconel покрытие TiB_2 было получено Schlain с сотрудниками при 900°C из расплавов основного электролита $NaBO_2$ и $LiBO_2$ с добавками Na_2TiO_3 , Li_2TiO_3 , и TiO_2 [270].

В 1970-ых для осаждения боридов тугоплавких металлов стали использовать галоидные расплавы: фториды, хлориды или их смеси. Gomes для осаждения TiB_2 и ZrB_2 порошков при 900-1050°C использовал электролиз расплавов $Na_3AlF_6 - NaCl - Na_2B_4O_7 - Na_2CO_3$ с добавками TiO_2 или $ZrSiO_4$ при катодной плотности тока 0,1 – 2,4 а/см² и атомным соотношением бора к металлу 12–20 [271, 272].

В 1980-90-х годах появился повышенный интерес к возможности электроосаждения покрытий TiB_2 в алюминиевых электролизёрах. Maquta и его группа первыми исследовали синтез TiB_2 во фторидных расплавах $LiF-KF$ и $KF-KCl$ с добавками K_2TiF_6 и KBF_4 (как доноров Ti и B) при температурах выше 700-900°C [273 - 275].

Тоунсенд в 1991 году опубликовал патент [276], в котором предлагалось проводить синтез боридов тугоплавких металлов на дренированном углеродном катоде путем введения в криолитовый расплав оксидных соединений, в частности TiO_2 и B_2O_3 . Патент не получил коммерческого развития, но придал импульс систематическим исследованиям и попыткам создания боридных смачиваемых покрытий на углеродной поверхности.

С 1993 года свои работы по синтезу боридов тугоплавких металлов из расплавленных солей в Университете Мишкольца (Венгрия) начали Д. Каптай и Девяткин С.В. Они первыми поставили перед собой задачу доказать возможность электроосаждения TiB_2 из криолитовых расплавов на углеродной подложке [277]. Все работы проводились в лабораторных условиях.

Первая попытка осуществить процесс создания смачиваемого защитного покрытия (СЗП) непосредственно в процессе работы промышленного электролизёра предпринята в 2002-2003 годах коллективом завода Ravenswood компании Century Aluminum of West Virginia под руководством R. Keller (создателя технологии). Работа по проекту проводилась в партнерстве с EMEC Consultants, SGL Carbon, Century Aluminum of Kentucky и Golden Northwest Aluminum при поддержке Министерства Энергетики США. Идея заключалась в образовании слоя диборидов титана на поверхности углеродных блоков при взаимодействии растворенного в алюминии титана с борсодержащими соединениями, предварительно введенными на стадии производства в состав угольных блоков. Опробование этого способа в течение 11 месяцев на промышленном 93 кА электролизёре (ОА) и последующая аутопсия не обнаружили образование диборидного покрытия на поверхности блоков, содержащих около 23 мас. % оксида бора [278].

Одновременно в России на Волгоградском алюминиевом заводе в 2003 году на двух промышленных электролизёрах Содерберг (160 кА) предпринята попытка реализации разработанной ранее [279] технологии создания на угольной подине постоянно воспроизводимого СЗП из TiB_2 , VB_2 , CrB_2 . По сути, эта технология предполагала, что в расплавы электролита и алюминия принудительно и постоянно вводится только В в виде его оксидов или солей. В качестве источника тугоплавких металлов (Ti, V, Cr, Mn) использовались только их примесное содержание в алюминии, привносимое с сырьем. После отключения и аутопсии одного из опытных электролизёров инструментальными методами факт присутствия на поверхности подины смачиваемого покрытия подтвердить не удалось. Зафиксированные косвенные признаки образования такого слоя также не были приняты в качестве удовлетворительного завершения испытаний технологии создания СЗП.

Сегодня единой теории ВЭС не существует. Тем не менее, применительно к электроосаждению тугоплавких боридов его методы можно условно классифицировать следующим образом:



Рисунок 1.51 – Классификация различных путей ВЭС

Для общего понимания направления, подробное обсуждение ВЭС с привлечением электрохимической термодинамики, осаждение бора из расплавов на различных поверхностях, электрохимическое осаждение бора и титана с последующим синтезом диборида титана, вольт амперметрические исследования синтеза TiB_2 в хлоридных и фторидных расплавах подробно рассмотрены в монографии [22]. Здесь акцентируется внимание на актуальных особенностях электрохимического синтеза диборида титана, борирования жидкого алюминия и твердых катодных поверхностей.

1.7.1 Электрохимический синтез диборида титана

В патенте 1991 года Тоунсенда [276] предлагается создавать на поверхности углеродного катода смачиваемое алюминием защитное покрытие из боридов тугоплавких металлов (титана, циркония, гафния, хрома, ванадия, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама) со скоростью 0,01 см/год. Предпочтение отдается дибориду титана. Необходимая концентрация компонентов в электролите: около 25 ppm Ti и около 15 ppm B. Процесс осуществляется в электролизёре с дренированным катодом. Предлагается производить постоянную подачу оксидов титана и бора (с сырьем или через аноды) в криолитоглиноземный расплав с последующим их растворением и электрохимическим восстановлением ионов на катодной алюминиевой поверхности до создания незначительного пересыщенного раствора титана и бора в тонком прикатодном слое алюминия.

Обоснование процесса создания покрытия заключается в очень низкой растворимости боридов тугоплавких металлов в алюминии, в отличие от высокой растворимости составляющих их элементов. Кроме того, в тонком слое алюминия отсутствуют перемешивание и твердые ядра, на которых бориды могут осаждаться и расти. По этой причине, по логическому предположению автора, преобладающее образование боридов тугоплавких металлов из атомов составляющих элементов будет происходить на угольной поверхности, но не в объёме тонкого прикатодного слоя алюминия. Оговаривается, что этот процесс не известен, не изучен и предлагается его характеризовать как «пересыщенное платинирование» углеродной поверхности.

Патент Тоунсенда не получил коммерческого развития, но придал импульс систематическим исследованиям и попыткам создания боридных смачиваемых покрытий на углеродной поверхности.

В работе [307] подвергается сомнению утверждение Тоунсенда, что небольшие количества TiO_2 и B_2O_3 в электролите могут исключить коррозию катода за счет образования на поверхности угольной подины диборида титана. Скорость коррозии и состояние поверхности изучались в электролите с различным содержанием TiO_2 и B_2O_3 . Условий проведения экспериментов не приводится. На Рисунок 1.52 представлен график зависимости скорости коррозии от содержания в электролите B и Ti. Во всех случаях добавки бора увеличивают коррозию предварительно не защищенной поверхности.

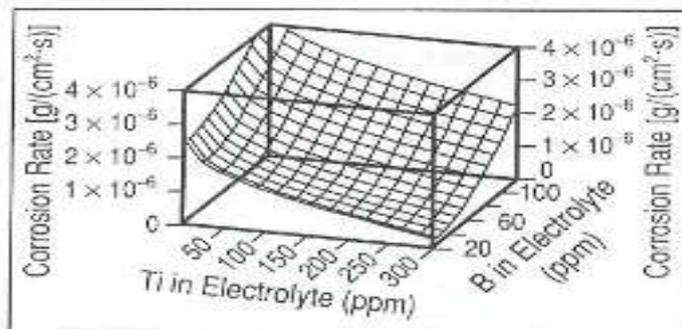
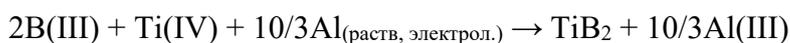


Рисунок 1.52 – Скорость коррозии углеродного катода в зависимости от количества добавок в электролит

При экспериментах образовывались только очень ограниченные количества диборида титана и всегда на межфазной границе металл-электролит или в электролите, но не на смачиваемой углеродной поверхности. Предполагается, что рост частичек TiB_2 происходил в сопровождении процесса восстановления растворенного в электролите алюминия по реакции:



После электролиза образцы извлекались из ячейки, охлаждались в инертной атмосфере для последующего изучения поверхности. Далее образцы разрезались и исследовались на сканирующем электронном микроскопе/энергодисперсионный рентгенофазовый анализ, рентгено-фотоэлектронной спектроскопией и атомно-эмиссионной спектроскопией.

Наиболее важные моменты проиллюстрированы Рисунок 1.53, где можно наблюдать, что между пленкой металла и углеродной поверхностью находится прослойка электролита.

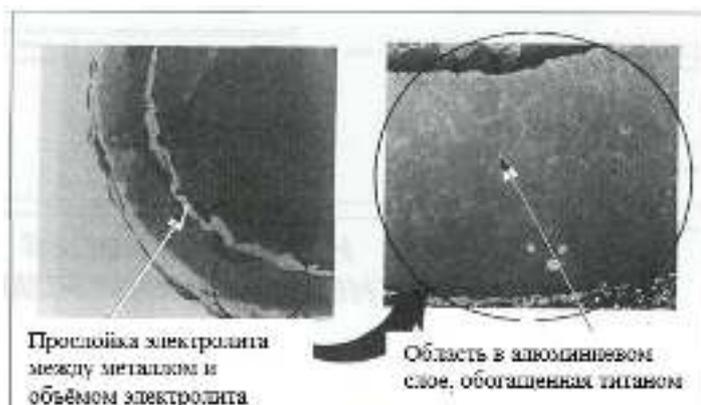


Рисунок 1.53 – Увеличенное изображение поперечного сечения электрода (показана межфазная поверхность углерод-электролит-металл)

В этом опыте материал выдержали некоторое время на воздухе. В результате была обнаружена прослойка гидролизованного карбида. Нормальный фторидный электролит также присутствовал в этой межповерхностной электролитной фазе. В увеличенном районе микрофотографии металлического слоя показана сегрегация вторичной титановой (карбидной) фазы.

Результаты исследований, тем не менее, ясно демонстрируют наличие феномена смачивания катодной поверхности из-за растворенного в электролите карбида. Этот растворенный карбид, по мнению авторов, должен иметь электронную проводимость, как только осаждение металла произойдет вне этой электролитной пленки.

Заключается, что патент Тоунсенда основан на химических принципах. Но очевидно, что массоперенос и химические условия на поверхности делают желаемые реакции в значительной степени маловероятными. Это может служить объяснением, почему этого не происходило.

Развитие и модификация патента Тоунсенда содержится в патенте Comalco [70], в котором на поверхности наклонного дренированного катода предлагается создавать густой малоподвижный слой смеси боридных, карбидных, нитридных частиц тугоплавких металлов с алюминием (суспензия между углеродной поверхностью и слоем алюминия).

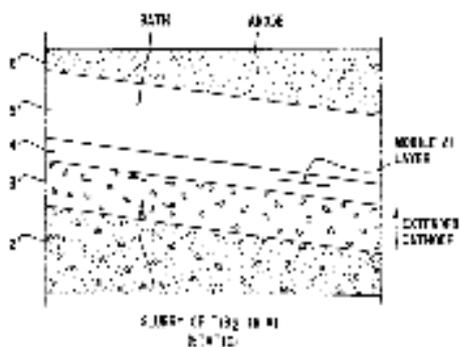


Рисунок 1.54 – Схема присутствия суспензии Al/TiB₂ на катоде [70]

Малоподвижность суспензии с пределом текучести 10–100 Н/м² и объемной плотностью 2.5 г/см³ обеспечивается содержанием частиц в слое 25–70 об. % и их размером в пределах 0,1 – 1 мкм или 5 – 500 мкм. В зависимости от размера частиц формируется слой от 1 до 10 мм. Предпочтительным составом пульпы считается смесь Al/TiB₂.

Предусмотрен вариант создания суспензии Al/TiB₂ при разрушении TiB₂/C слоя, если такой был предварительно создан и деградирует на поверхности подины. По нашему мнению, именно исследования дренированного электролизера после его работы в течение 8 месяцев с предварительно созданным TiB₂/C покрытием указало на существование смачиваемого слоя пульпы Al/TiB₂ на поверхности деградирующего композитного покрытия и послужило поводом к предлагаемому способу. Сообщается, что применение способа может быть распространено и на обычные промышленные электролизеры с большим слоем алюминия на поверхности катода.

В работе [303] проводили электроосаждение покрытий TiB₂ из расплавов Na₃AlF₆-K₂TiF₆-KBF₄ и Na₃AlF₆-B₂O₃-TiO₂. Эксперименты выполнялись в колбе из термостойкой стали, футерованной графитом и закрытой воздухонепроницаемой водоохлаждаемой крышкой. Графитовый тигель (внутренний диаметр 80 мм, высота 90 мм) служил емкостью электролизной ячейки и в качестве анода. В большинстве экспериментов в качестве катода применялся листовой молибден. Для обеспечения экспериментов использовались стабилизированный источник питания и линейный самописец. Осадки TiB₂ идентифицировались рентгеновским дифракционным анализом, микроструктура оценивалась на электронном микроскопе Jeol JSM-35.

Исследовалось влияние состава криолита изменением концентрации K_2TiF_6 и KBF_4 в электролите от 2 до 8 mol % и от 10 до 20 mol %, соответственно. Электролиз выполнялся при катодной плотности тока $0.25-1 \text{ A/cm}^2$ при $960 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Во всех случаях *только порошок TiB_2* был идентифицирован на катоде после электролиза во всем интервале концентраций для обоих электрохимически активных компонентов. Этот результат авторы объясняют следующим образом.

Отмечается, что от используемых расплавов наблюдалось интенсивное газоотделение, указывая на термическое разложение электролита. Предполагается, что расплавленный криолит частично диссоциирует, формируя ионы AlF_4^-

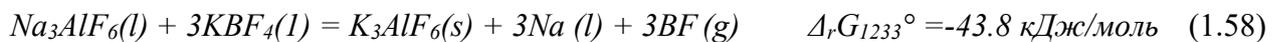


Энергия Гиббса реакции обмена немного положительна, указывая, что и тетрафторборат калия и тетрафторборат натрия присутствуют в электролите и могут подвергнуться термическому разложению согласно реакциям:



Значения стандартной энергии Гиббса для обеих реакций отрицательны при рабочей температуре, что указывает на образование газообразного BF_3 . Испарение трехфтористого бора из электролита также поддерживает разложение электролита.

Но главное, содержание тетрафторборатов в электролите сильно уменьшается взаимодействием между криолитом и KBF_4 с образованием гексафторалюмината калия, фтористого натрия и трехфтористого бора. Реакция разложения может также быть написана в форме



Значение $\Delta_r G^\circ$ этой реакции указывает, что равновесие смещено в сторону образования BF_3 . Трехфтористый бор, испаряясь из расплава, понижает содержание аниона тетрафторбората - источника бора для электроосаждения TiB_2 . Разложение электролита развивается относительно быстро. Поэтому после плавления и короткого периода электролиза электролит не содержит достаточно бора для осаждения TiB_2 .

Чтобы подавить разложение электролита, оксиды бора и титана использовались как электроактивные компоненты. В некоторых случаях фтористый алюминий добавлялся к расплаву для уменьшения температуры кристаллизации, что делает возможным проводить электролиз ниже температуры разложения KBF_4 и $NaBF_4$.

Составы электролитов представлены в Таблица 1.12. B_2O_3 и TiO_2 добавлялись к расплавленному криолиту как электроактивные компоненты (электролиты 1-4). В некоторых

экспериментах оксид бора был заменен на буру $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (электролиты 5-7), чтобы улучшить физико-химические свойства электролита и уменьшить скорость его разложения.

Таблица 1.12 – Составы электролитов, (% мол.)

Электролит	Na_3AlF_6	TiO_2	B_2O_3	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	NaCl
1	88	2	10	-	-
2	78	2	20	-	-
3	87	3	10	-	-
4	77	3	20	-	-
5	86	4	-	10	-
6	82	8	-	10	-
7	66	4	-	10	20

Влияние состава электролита на осаждении диборида титана было изучено при концентрациях 10 и 20 мол. % B_2O_3 и от 2 до 8 мол. % TiO_2 при температуре 970°C . Как и в предыдущем случае, катодная плотность тока изменялась от 0.25 до 1 A/cm^2 . Электроосаждение диборида титана наблюдалось во всем представленном интервале концентраций. Диборид титана был электроосажден главным образом *в форме порошка*. Рентгеновский дифракционный анализ показал, что он состоял из относительно чистого TiB_2 .

TiB_2 покрытия низкого качества в электролите $78\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 20\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{TiO}_2$ (мол.%) были получены при катодных плотностях тока от 0.25 до 0.50 A/cm^2 . На Рисунок 1.55 представлена микрофотография поперечного сечения молибденового катода с покрытием, полученного при 0.4 A/cm^2 за 20 мин. Покрытие было неоднородным и не когерентным с толщиной около 7 мкм.

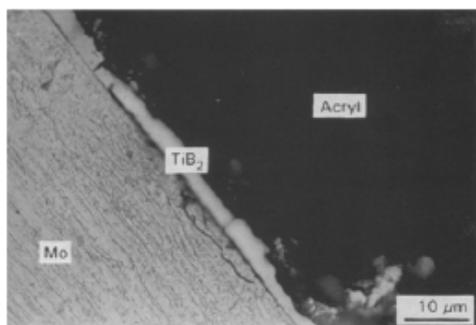
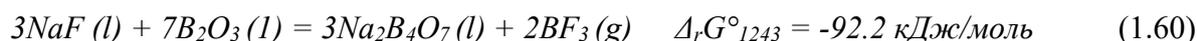
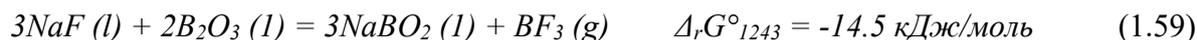


Рисунок 1.55 – Поперечное сечение

TiB_2 -покрытого Mo катода [303]

Неоднородность покрытий не позволяла определить скорость осаждения в зависимости от плотности тока. При плотности тока около 0.5 A/cm^2 только порошок диборида титана был электроосажден на катоде.

Температура 970°C , катодная плотность тока 0.4 A/cm^2 , время электролиза 20 мин. Результаты исследований также объясняются образованием газообразного фторида бора по реакциям:



Электроосаждение покрытий TiB_2 имеет место, пока электролит не обеднился по бору за счет газовыделения BF_3 .

Для уменьшения активности фтористого натрия и температуры первичной кристаллизации расплава к криолиту был добавлен избыточный AlF_3 . Небольшие добавки фтористого калия были сделаны для стабилизации трехфтористого бора в виде тетрафторбората калия (получаемого по реакции оксида бора с фторидами).

Таблица 1.13 – Состав электролита с оксидами бора и титана с добавками AlF_3 и KF (% мол.)

Электролит	Na_3AlF_6	AlF_3	KF	TiO_2	B_2O_3	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Na_2CO_3
8	41	36	5	2	16		
9	41	20	20	2	16		
10	43	22	22	2		9	2

Криолитовое отношение (молярное отношение NaF/AlF_3) электролита 8 составляет около 1.6 с относительно низкой температурой первичной кристаллизации (визуально определенное значение около 860°C) и высоким давлением пара. Вероятно, вследствие высокой активности алюминия, содержащего в этом составе расплава, электроосаждения диборида титана *не происходило*. Белый кристаллический осадок, по всей вероятности Al_2O_3 , наблюдался на катоде после электролиза ($j_k = 0.5 \text{ A}/\text{cm}^2$) при различных температурах ($880, 900$ и 950°C).

Вероятно, это обусловлено отрицательной стандартной энергией Гиббса реакции между оксидом бора и фтористым алюминием в расплаве с образованием окиси алюминия и трехфтористого бора:



Это подтверждает экспериментальное наблюдение относительно образования кристаллического осадка во время электролиза.

Чтобы уменьшить активность алюминия и увеличить устойчивость KBF_4 , в расплаве было увеличено содержание фтористого калия. Криолитовое отношение электролитов 9 и 10, выраженное как $(\text{NaF} + \text{KF})/\text{AlF}_3$ было 2,3. Температура первичной кристаллизации этих электролитов около 900°C , и эксперименты были выполнены при 950°C . В электролите 10 углекислый натрий был добавлен в количестве, эквивалентный количеству TiO_2 . B_2O_3 был замещен $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, чтобы снизить давление пара, потому что электролит 9 сильно «дымил».

Электролиз в электролите 9 привел к крупнозернистому осадку TiB_2 в первой серии экспериментов, используя низкие плотности тока ($0.3\text{-}0.5 \text{ A}/\text{cm}^2$). У покрытий была *недостаточная адгезия* на субстрат, независимо молибден или графит использовались как катод. Электролиз в течение более длительного времени и при более высоких плотностях тока привел к чистому порошку диборида титана. Электролиз с электролитом 10 также привел только к порошку TiB_2 .

Главная цель добавок KF к электролиту состояла в подавлении реакции разложения, стабилизируя BF_4^- анион. С другой стороны, эта добавка увеличивала температуру первичной кристаллизации электролита к температуре разложения KBF_4 (900°C).

На основе экспериментальных результатов и термодинамического анализа авторы заключают, что расплав, содержащий фтористый калий не является соответствующим для электрохимического синтеза TiB_2 при температурах около 900°C из-за разложения электролита. Кроме того, только порошки были подготовлены в электролизе.

Похоже, авторами [303] были предприняты исчерпывающие попытки получить компактные покрытия TiB_2 с хорошей когезией на металлических подложках. Отрицательные результаты были расценены как невозможность высокотемпературного электроосаждения диборидных покрытий из криолитовых расплавов.

С этим выводом не согласны Девяткин и Каптай с коллегами, которые с 1993 года предприняли серию исследований и экспериментов для реализации привлекательного способа создания смачиваемых покрытий непосредственно в алюминиевом электролизёре.

Первая попытка, после термодинамических расчетов и вольт-амперометрических исследований, была опубликована в 1994 году [302].

Эксперименты электролиза были выполнены в графитовых тиглях в расплаве $Na_3AlF_6-Al_2O_3$ (насып.)- TiO_2 (насыщ.)- B_2O_3 (5 мас. %) при 1273 К и атмосфере воздуха. Применялись катоды из графита, Мо, и Nb. Макроскопический катодный продукт был получен потенциостатическим способом при потенциале около -1,4 В (по отношению к Pt электроду сравнения).

Отмечается, что рентгенографический анализ катодного продукта было выполнить сложно. Следы электролита (Al_2O_3) не растворяются в воде, а в кипящей NaOH (единственная возможность удалять Al_2O_3) TiB_2 распадается быстрее, чем Al_2O_3 . Утверждается, что на рентгенограмме были найдены некоторые пики TiB_2 . Отметим, что результаты работы [302] не смогли подтвердить наличие плотного слоя TiB_2 .

В работе Девяткина и Каптай 1997 года эксперименты по электрохимическому синтезу покрытий выполнялись с использованием комплексной добавки бора в графитовых тиглях при 1273К на воздухе, или в атмосфере аргона [308]. Сначала, оксиды бора и алюминия были смешаны и подогреты. После этого комплексный оксид был смешан с оксидом титана и криолитом, и вся система расплавлялась. Провод вольфрама с диаметром 3 мм использовался для катода. При электролизе на воздухе в качестве анода применялся диборид титана, в аргоне анодом служил графитовый тигель. После электролиза катодная поверхность была механически очищена от солей и промыта в бидистиллированной воде. Катод обрезался, полировался, с последующей фотографией поперечного сечения.

Покрытие диборида титана было получено на вольфраме в расплаве $Na_3AlF_6-Al_4B_2O_9$ (4 вес. %)- TiO_2 (2 мас. %) при плотностях тока 0,4 А/см² и времени 100 мин (Рисунок 1.56).

При высоких плотностях тока получался порошок диборида титана смешанный с расплавом, криолит невозможно отделить от диборида, так как криолит плохо растворим в щелочах и кислотах.

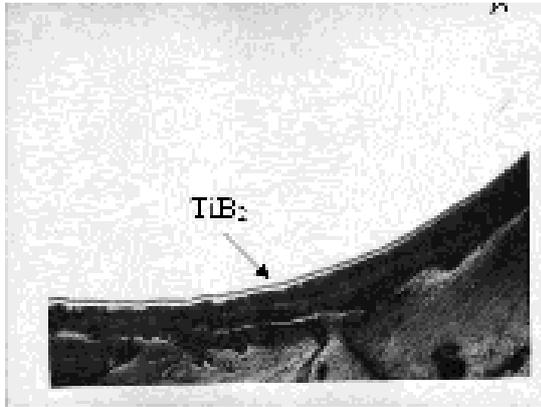


Рисунок 1.56 – Шлиф покрытия TiB_2 на $W \varnothing 3 \text{ мм}$ ($\times 100$)

Слой с толщиной приблизительно 10 мкм можно наблюдать на Рисунок 1.56. Природа этого слоя была проверена следующими способами:

- Измерением микротвердости.
- Точное значение не зафиксировано из-за большого искривления провода W , и малой толщины слоя
- Анализом поверхности методом РФА – измерения были также затруднены из-за искривления.

Не убедительные результаты анализа поверхностного слоя вызвали необходимость привлечения косвенных доказательств. Дополнительно во время электролиза определяли потенциал вольфрамовой проволоки с катодным осадком относительно электрода сравнения изготовленного из диборида титана с вольфрамовым токоподводом.

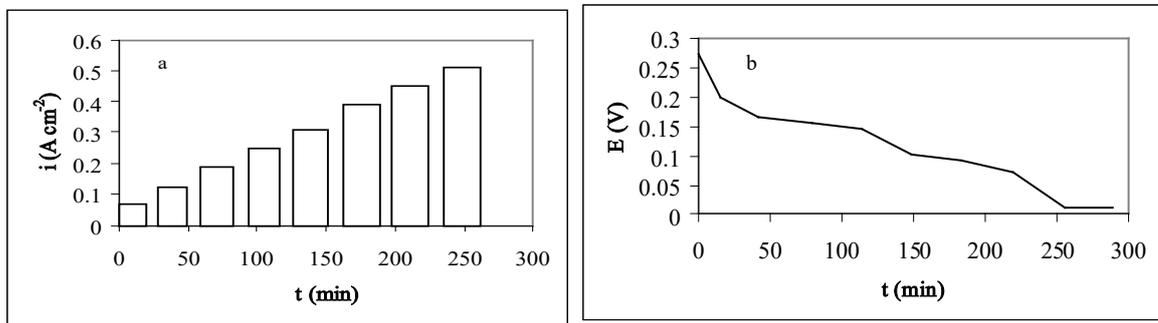


Рисунок 1.57 – Изменение катодной плотности тока при электролизе во времени (а); Изменение потенциала вольфрама относительно диборида титана во время электролиза (b)

Электролиз проводили 20 минут, после чего ток отключали, через 10 минут система достигала равновесия и измерялся равновесный потенциал, затем плотность тока увеличивалась (Рис. 98.). При плотностях тока 0.4 А/см^2 потенциал становится равным нулю, что говорит о том, что на катоде образовался диборид титана.

Эксперименты [281] по созданию диборидного покрытия в процессе электролиза были выполнены на катодах из стеклоуглерода при низких плотностях тока (ниже 50 мА/см^2) и 1273К в системе Криолит + $1.1 \text{ мас. \% } Al_2O_3 + 3 \text{ мас. \% } CaTiO_3 + 5 \text{ мас. \% } B_2O_3 \cdot Al_2O_3$. После электролиза существование тонкого слоя TiB_2 доказано на катодной поверхности РФА и WDS методами. SEM микрография поперечного сечения углеродистого катода с TiB_2 покрытием показывается на Рисунок 1.58.

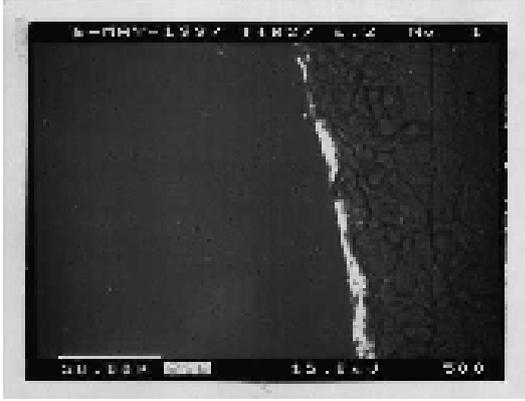


Рисунок 1.58 – Шлиф покрытия TiB_2 на стеклоуглероде (\varnothing 1 мм)

В работах [305, 306] эксперименты электролиза были выполнены при 1020°C в расплавленной $Na_3AlF_6-Al_4B_2O_9-CaTiO_3$ системе. Графит, стеклоуглерод, Ni и W использовались как материалы катода. Диборид титановые плотные (когерентные) покрытия были получены на электроде пластин никеля, стеклоуглерода и проводах W из системы $Na_3AlF_6-Al_4B_2O_9$ (4 мас. %) - $CaTiO_3$ (2 мас. %) при $1000-1020^\circ\text{C}$ и плотности тока $0.2-0.6 \text{ A/cm}^2$ в течение 3-5 часов. Эксперименты электролиза проводились в графитовом тигле, показанном на Рисунок 1.59.

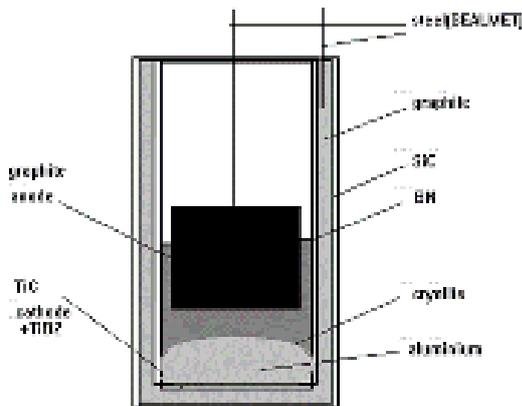


Рисунок 1.59 – Схема ячейки по получению TiB_2

Так как графит и сталь окисляются на воздухе при 1020°C , использовались защитные высокотемпературные керамические краски (ZYP Coating, Inc). Внешняя поверхность графитового тигля была покрыта краской, в то время как внутренние стенки графита были покрыты BN. Дно тигля было укрыто карбидом титана (сорт TiC -T от ZYP Coating, Inc), чтобы защитить его от пропитки и обеспечивать металлической проводимостью. Стальные стержни были защищены SEALMET (Stop Metal Oxidation).

Таблица 1.14 – Влияние плотности тока на потенциал и катодный осадок при проведении электролиза в системе $Na_3AlF_6-Al_4B_2O_9$ (4 мас. %) - $CaTiO_3$ (2 мас. %) при температуре 1273 K

i A/cm^2	Выход по току %	E^* В	Вид осадка
0.03	-	0.42	-
0.10	-	1.02	-
0.4	60	1.09	покрытие TiB_2
0.5	60	1.10	покрытие TiB_2
>0.6	50	1.9	порошок TiB_2

* - так как во время электролиза потенциал менялся, взято среднее значение потенциала.

Толщина осажденного слоя TiB_2 составила 15-20 мкм (скорость осаждения 50 мкм/час). Выход по току изменялся в пределах 60-70%, потери связаны с тем, что катодный осадок был хорошо сцеплен с криолитом. Отмыть катодный осадок можно только в расплаве Na_2CO_3-NaOH при температуре $650^{\circ}C$ так как в воде криолит нерастворим, а в щелочи хорошо растворяется диборид титана. При отмывке происходили потери катодного осадка.

Осаждение диборида титана на графитовом катоде из системы $Na_3AlF_6-Al_4B_2O_9$ (4 мас. %)- $CaTiO_3$ (2 мас. %) было выполнено в лабораторной электролизной ячейке. SEM микрограф поперечного сечения закаленной системы криолита-графита представлен на Рисунок 1.60 и Рисунок 1.61.

После осаждения диборид титана TiB_2 был найден между графитом и криолитом.

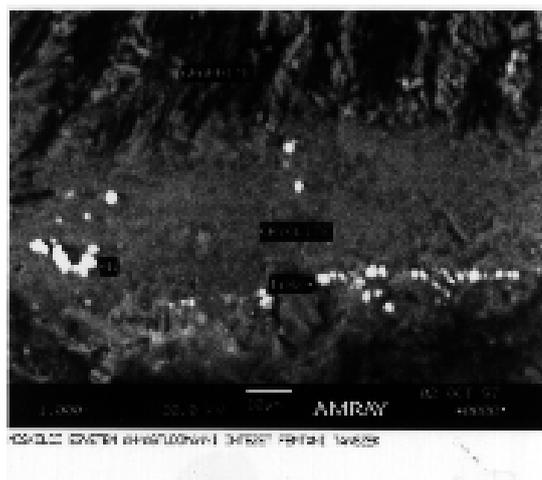
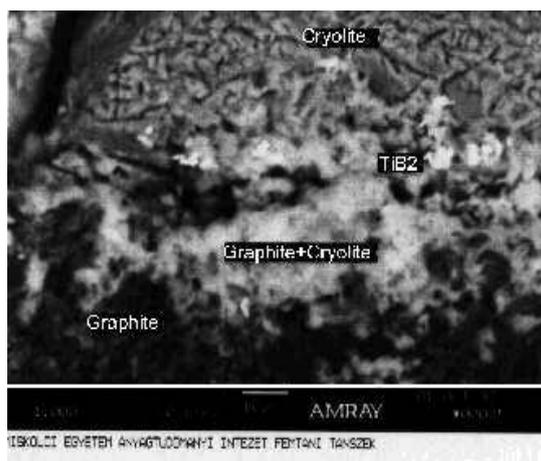


Рисунок 1.60 – SEM микрограф поперечного сечения тигля после электролиза

Рисунок 1.61 – Шлиф поперечного сечения графитового тигля после электролиза

В другом эксперименте этой серии капля алюминия была добавлена в тигель после того, как синтез был закончен и затем система была закалена. Цель этого эксперимента состояла в том, чтобы проверить форму алюминиевой капли на дне тигля, поскольку известно, что алюминий не смачивает графит. Алюминиевая капля, добавленная к расплаву после электролиза была совершенно распространена по поверхности катода. Это доказывает существование смачиваемого слоя TiB_2 между катодом графита и расплавом криолита.

На плоской поверхности углеродных материалов покрытие диборида титана разрушается (Рисунок 1.62) из-за внутренних напряжений, возникающих при охлаждении за счет большой разницы коэффициентов термического расширения.



Рисунок 1.62 – Разлом покрытия TiB_2 на графите при охлаждении образца

На основании результатов экспериментов Каптай и Девяткин [305] делают вывод о возможности синтеза покрытия диборида титана из системы $Na_3AlF_6-Al_4B_2O_9-CaTiO_3$. Но и в данном случае ни на одной из фотографий (Рисунок 1.60, Рисунок 1.61) не обнаруживается плотный сплошной слой TiB_2 на графитовой подложке. Напротив, на Рисунок 1.62 представлен фрагментарный разрушенный слой, не контактирующий с углеродной подложкой.

В работе [311] представлены результаты крупномасштабных лабораторных исследований особенностей электролиза в ячейке с вертикальными электродами. В качестве анодов использованы «инертные» керамические материалы, катоды изготавливали из композита TiB_2-C . Для расплавленной среды готовился низкоплавкий электролит $KF-NaF-AlF_3$ смешиванием соответствующих количеств натриевого криолита, фторида калия, фторида алюминия и глинозема промышленных сортов. После расплавления смеси содержание KF составляло около 20% масс., соотношение $([NaF] + [KF])/[AlF_3]$ составляло 1,4-1,5, а содержание глинозема — 4,2-5,3 % масс. Схема электролизной ячейки представлена ниже.

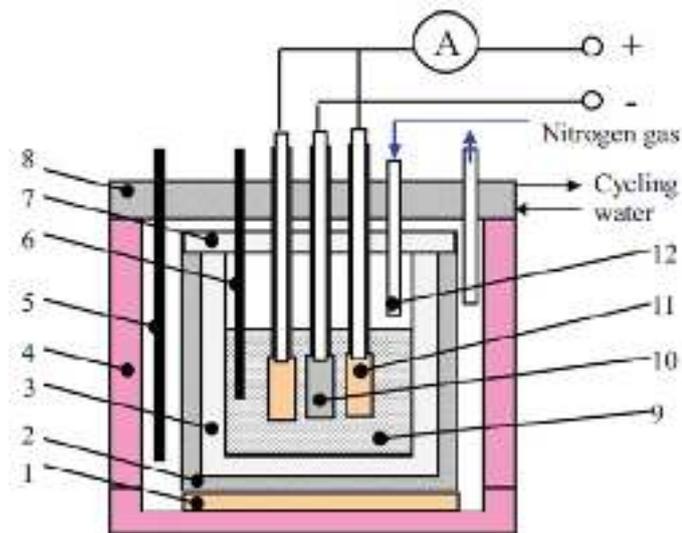


Рисунок 1.63 – Схема электролизной ячейки [311]

1 — огнеупорный кирпич; 2 — тигель из нержавеющей стали; 3 — корундовый тигель; 4 — глиноземная печная труба; 5 — термопара контроля температуры; 6 — термопара измерения температуры электролита; 7 — крышка тигля; 8 — герметичная крышка печи с охлаждающей водой; 9 — ванна с электролитом; 10 — катод; 11 — анод; 12 — труба для газообразного азота.

В экспериментах с плотностью тока $0,07 \text{ A/cm}^2$ на катоде отсутствовал алюминий.



Рисунок 1.64 – Композитные катоды TiB_2-C после электролиза при $0,07 \text{ A/cm}^2$ (a) и при $0,15-0,26 \text{ A/cm}^2$ (b) [311]

В экспериментах с плотностью тока в диапазоне $0,15-0,26 \text{ A/cm}^2$ все параметры электролиза поддерживались стабильными, на смачиваемой поверхности формировался плотный слой алюминия (Рисунок 1.64b).

Ситуация менялась при повышении плотности тока выше $0,4 \text{ A/cm}^2$, процесс электролиза дестабилизировался, выход по току резко уменьшался. На рисунке ниже для сравнения представлены поперечные сечения катодов после проведения процесса электролиза при различных плотностях тока.



$0,31 \text{ A/cm}^2$ (Left) VS. $0,65 \text{ A/cm}^2$ (Right)

Рисунок 1.65 – Поперечное сечение катодов TiB_2-C после электролиза при $0,31 \text{ A/cm}^2$ (слева) и $0,65 \text{ A/cm}^2$ (справа) [311]

На катоде в эксперименте с $0,31 \text{ A/cm}^2$ формируется слой алюминия, визуально плотно прилегающий к катодной поверхности. На катоде, проработавшего с плотностью тока приближенной к промышленным значениям, формируется слой из составляющих электролита и карбида алюминия. Авторы [311] справедливо объясняют эту ситуацию локальным повышением криолитового отношения в приэлектродном пространстве с увеличением поляризации катода, при которых интенсифицируется разряд ионов натрия Na и калия K.

Но этот натрий и калий в атомарном виде могут взаимодействовать с материалом катода с микродеградацией поверхности. Подтверждением тому результаты исследования [312], в котором изучалось взаимодействие натрия Na с горячепрессованными цилиндрическими образцами TiB_2 в установке термогравиметрического анализа. Исследуемый материал TiB_2 показал высокую реакционную способность по отношению к газообразному Na. Увеличение веса

после 72-часового воздействия паров натрия составило 0,26 и 0,43 мас.% при 750 и 850°C соответственно. В то же время, визуально образец не имел явных изменений размеров, но изменил цвет с сероватого на черный (Рисунок 1.66).

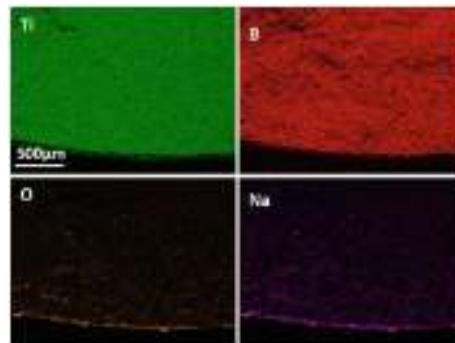


Рисунок 1.66 – Внешний вид образца TiB_2 до и после 72 часов испытаний [312]

Рисунок 1.67–EDS-картирование поперечного сечения образца TiB_2 после испытаний [312]

Поверхностный черный слой толщиной 30-40 мкм по данным энергодисперсионного анализа (EDS анализ) состоит в основном из Ti, Na и O (Рисунок 1.67). Причем, плотной фазой на поверхности диборида титана является борат натрия с формулой $NaBO_2$, а верхняя пористая фаза состоит из оксидов натрия и титана. Это означает, что Na и кислород участвуют в реакции с участием TiB_2 . По мнению авторов этот процесс в условиях экспериментов (750°C) происходит по схеме:



На основании полученных результатов авторы [312] обращают внимание, что в промышленном электролизере образовавшиеся жидкие боратные фазы будут растворяться в электролите и подвергать новую поверхность воздействию следующего цикла разложения. Это приведет к непрерывной деградации катода.

На наш взгляд, коррозия катода будет происходить с той или иной интенсивностью в зависимости от состава мономатериала или композита и может быть приемлемой для коммерческого использования электродов на основе диборида титана. Но проблема поверхностной коррозии, увеличение физической и химической неоднородности катода может быть серьезным препятствием для обеспечения нормального процесса электролиза, как, например, в условиях экспериментов авторов [311] (см. Рисунок 1.65).

1.7.2 Морфология катодных осадков

Структура катодных осадков характеризуется тремя элементами: внешней формой, внутренним строением и кристаллографической ориентацией. По внешней форме осадки можно подразделить на монокристаллы, дендриты, порошковые и сплошные. Переход от одной формы осадка к другой может быть объяснен феноменологически, исходя из числа образующихся зародышей и направлений, структуры и величины градиентов электрического,

концентрационного и температурного полей в расплаве, осадке и на их границе [293]. Сплошные поликристаллические осадки (сплошные покрытия) при осаждении на чужеродной подложке формируются в следующие три стадии:

- зарождение отдельных кристаллов на подложке;
- рост отдельных кристаллов до слияния их в сплошной слой;
- коллективный рост кристаллов в сплошном осадке.

До начала систематических исследований кинетики электродных процессов в расплавах "априори" считалось, что наиболее замедленной стадией электродного процесса при электроосаждении металлов из расплавленных солей является стадия доставки разряжающихся ионов к катоду. В работе [296] показано, что дендритные осадки образуются в тех случаях, когда скорость электродной реакции определяется скоростью массопереноса к поверхности электрода. Таким образом, получение сплошных осадков (покрытий) в солевых расплавах казалось трудно выполнимой задачей. Однако, дальнейшие исследования показали, что процессы разряда комплексов до металлов могут лимитироваться предшествующими химическими реакциями и скоростью переноса заряда [297], т.е. являться необратимыми. Условие необратимости для получения сплошных осадков в солевых расплавах было сформулировано в работах Сендероффа и Меллорса. Они считали необходимым, чтобы полный процесс электровосстановления включал в себя, по крайней мере, одну медленную стадию. В цикле хронопотенциометрических исследований [298 - 300], была найдена необратимость электродных процессов для тех металлов, которые выделяются на катоде в виде покрытий.

В исследовании [313] показано, что обратимый разряд комплексов металлов до своих атомов в солевых расплавах накладывает определенные ограничения на формирование сплошных осадков. В то же время, несмотря на обратимый разряд хлоридных комплексов ниобия (IV), хрома (III), рения (III) до металлов, в хлоридных расплавах удается получать их покрытия. Таким образом, необратимость процесса разряда для получения сплошных осадков является желательным, но не обязательным условием. По-видимому, условие необратимости является не обязательным и для получения сплошных покрытий боридов. Так в хлоридно-фторидных расплавах, содержащих комплексы В(III) и Ti(III), стадия их совместного разряда является обратимой, но при катодных плотностях тока $5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$ удается получить сплошное покрытие TiB₂.

Дендритные кристаллы также являются распространенной формой осадков при электрохимическом синтезе боридов. Их возникновение обусловлено потерей устойчивости плоского фронта кристаллизации. Дендриты растут в условиях слабого пассивирования, т.е. при электролизе расплавов с малым содержанием соосаждающихся нерастворимых в осадке примесей. Так, при электроосаждении боридов титана из электролита KCl-NaCl-NaF (30 мол. %)-

$TiCl_3$ (5 мол. %)- KBF_4 (10 мол. %) при температуре 1023K и катодной плотности тока $< 0,5 \text{ A/cm}^2$ отмечено формирование дендритов.

В «одностадийном» режиме синтеза в широком интервале плотностей тока состав сплава практически не зависит от нее. Продукт синтеза в зависимости от плотности тока может быть получен как в виде порошков, так и сплошных покрытий.

Для электрохимического синтеза боридов при содержании компонентов несколько мол.% и температурах 700-900^oC авторы [295, 301] предлагают следующую корреляцию между катодной плотностью тока и структурой катодных осадков:

- $5 \cdot 10^{-3} < i_k < 0.2 - 0.3 \text{ A/cm}^2$ - сплошные покрытия, монокристаллы;
- $0.2 - 0.3 < i_k < 0.5 \text{ A/cm}^2$ - дендриты;
- $i_k > 0.5 \text{ A/cm}^2$ - порошки.

Указанные граничные значения не могут учесть все особенности электрохимического синтеза и для ряда случаев величины катодной плотности тока могут меняться в сторону увеличения или уменьшения.

1.7.3 Борирование жидких металлических катодов

Это направление многие годы разрабатывалось российскими учеными и производителями алюминия для снижения содержания микропримесей в металле, в особенности – ванадия и титана. В зависимости от качества используемого сырья и уровня технологии электролиза суммарное содержание примесей ванадия, титана, хрома и марганца в алюминии колеблется в пределах 0,0110 – 0,0200 мас. %, т. е. находится на пределе допустимого (0,0200 % по ГОСТ 11069 - 2001). Поэтому на заводах, выпускающих электротехническую катанку, использовали метод очистки алюминия от примесей ванадия и титана борсодержащими соединениями непосредственно в электролизёре.

Впервые способ был предложен в 1954 году Петерсом применительно к литейному переделу [282] и предполагал очистку в миксере, литейных ковшах или в других емкостях, содержащих жидкий алюминий. Работники ВАМИ и ИркАЗа в конце 1960-х начале 70-х разработали и внедрили способ очистки алюминия борсодержащими соединениями в электролизерах. В середине 70-х этот же способ очистки внедрен на Братском алюминиевом заводе в цехе №1, в котором выпускалась катанка. В качестве реагентов использовали оксидсодержащие соединения бора, а именно буру ($Na_2B_4O_7 \cdot 10N_2O$), или борную кислоту (H_3BO_3), которые загружали на корку электролита. В электролит борсодержащие соединения поступают во время обработки электролизера.

В 1985-1987 годах усовершенствованный способ очистки алюминия бором, разработанный сотрудниками ВАМИ, внедрен на ТадАЗе для производства катанки. Усовершенствование достигнуто за счет изменения режима загрузки борсодержащих

соединений, исключающих образование в электролите нежелательного тугоплавкого неэлектропроводного соединения $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$.

В 1989-1990 годах работниками ВАМИ совместно с ТадАЗом исследован и подготовлен к внедрению способ очистки алюминия от V и Ti с помощью борной кислоты, вводимой в электролизер через анод. Такой способ очистки наиболее эффективен вследствие непрерывного поступления борсодержащих соединений из анодов в электролит.

В конце 1990-х на БрАЗе, учитывая высокие технические и технологические показатели цеха №1, борирование алюминия было внедрено во втором цехе. Однако, после поступления рекламаций от потребителей алюминия (ЛМЕ) о высоком содержании бора в металле, борирование было отменено. Сегодня на алюминиевых заводах применяют лигатуру Al-B в ковшах или миксерах (безтоковое борирование).

Сущность способа борирования в электролизёре заключается в следующем. Растворенный в электролите оксид бора восстанавливается аналогично оксиду алюминия на жидком алюминиевом катоде до элементарного бора. С растворенными в жидком алюминии ванадием и титаном бор образует мелкодисперсные интерметаллические соединения TiB_2 , VB_2 . Часть из них осаждается на подине, другая выводится в электролит, где с компонентами криолитовой расплава образует газообразные соединения типа BF_3 , BOF , TiF_4 , VF_5 , VOF_2 , которые удаляются в газовую фазу.

Учитывая потенциальную возможность использования некоторых технических и технологических особенностей этого способа для разработки и создания смачиваемых покрытий на подине электролизёра, кратко рассмотрим его развитие в течение 1969-2010 годов. Расширенный обзор по этой теме представлен в [22].

В работе [283] определялись оптимальные концентрации оксида бора в аноде по изменению окисляемости, осыпаемости, электропроводности, расходу анода и обратных ЭДС при электролизе. Образцы анодов получали обжигом анодной массы, приготовленной из пекового или нефтяного кокса, или их смесей и среднетемпературного каменноугольного пека в количестве 30%. Добавки оксида бора в виде борной кислоты применяли в количестве 0,2–5,0 % от массы связующего и вводили их замешиванием порошка H_2BO_3 в мелкоизмельченный пек при комнатной температуре. Обжиг образцов производили при повышающейся температуре (100 град/час) до $1000^\circ C$ с выдержкой в течение 3 часов.

С введением добавок B_2O_3 от 0 до 5 мас. % прочность образцов повышалась от 190 до 312 кг/см^2 практически без изменения пористости. При изучении окисляемости и осыпаемости (в токе CO_2 при $950^\circ C$) было обнаружено, что наиболее выгодной концентрацией B_2O_3 является 1 % (к массе связующего), так как можно ожидать уменьшения окисляемости примерно в 2 раза (с 0,22 до 0,1 $\text{г/см}^2 \cdot \text{ч}$) и осыпаемости более чем в 10 раз (с 0,19 до 0,01 $\text{г/см}^2 \cdot \text{ч}$).

Изучение расхода анода и обратной ЭДС при электролизе производили в герметичной реторте в атмосфере аргона при анодной плотности тока 1 а/см^2 и диаметре анода 3 см. Расход углерода определяли по потере в весе анода. Во всем интервале добавок оксида бора расход анода уменьшался. При добавках 1 мас. % B_2O_3 к связующему расход анода снизился с 0,145 до 0,129 г/А·ч, т.е. на 11%.

Увеличение удельного электросопротивления с добавками B_2O_3 связано с малой величиной ее электропроводности ($7 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Но, для содержания 1 мас. % B_2O_3 к связующему, это увеличение незначительно (с $42 \cdot 10^{-4}$ до $42,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$) и не отразится на падении напряжения на аноде.

В 1969 году Бюллоу [284] получил патент на способ снижения эрозии угольного катода добавками в расплавленный электролит металлов из групп IVB и VB периодической системы элементов (титан, цирконий, гафний, ванадий, тантал). Т.е. по нашей квалификации – это не борирование, но титанирование углеродной поверхности.

Предполагается, что металлы, введенные в электролит в виде оксидов, будут соосаждаться с алюминием и взаимодействовать с углеродной поверхностью с последующим образованием слоя карбидов TiC , ZrC , VC и др. Этот процесс защищен как процедура обработки поверхности катодов пусковых электролизёров и/или аварийных старых ванн. В частности, предлагается вводить в электролит боксит, содержащий в своем составе TiO_2 , до концентраций титана в алюминии значительно превышающих его растворимость (200 ppm). Сообщается, что напряжение опытного электролизёра снизилось на 500 мВ.

Таким образом достигается защита углеродной подины от износа и агрессивной среды, а также снижение поверхностного катодного сопротивления из-за смачивания подины металлом. Хотя стехиометрически растворимость карбида титана в алюминии низкая (примерно 200 ppm титана и 50 ppm углерода), этот патент не получил коммерческого применения.

Партия анодной массы с добавкой 0,6% H_3BO_3 (1% к пеку) изготавливалась на Новочеркасском электродном заводе [285]. Борная кислота техническая в необходимом количестве загружалась вместе с сухой шихтой в смеситель. После смешивания и нагрева по обычной технологии формовалась в брикеты. Опытная масса 300 тонн была испытана в первом корпусе ВГАЗа на трех электролизерах в течение 5 месяцев. Результаты испытаний сравнивались с электролизёрами-свидетелями. Технические и технологические показатели наблюдаемых ванн в течение периода испытаний не отличались, расстройств технологического хода не отмечено.

Применение опытной массы не отразилось на параметрах анодов, но привело к уменьшению её расхода примерно на 8% (40 кг/т), а скорость сгорания опытных анодов уменьшилась на 6% в сравнении с обычной массой. Состав снимаемой угольной пены практически не изменился от добавок борной кислоты. Единичные измерения состава анодных

газов на опытных электролизерах показали содержание 50% CO₂, на свидетелях – 47% CO₂. Замеры падения напряжения в анодах свидетельствуют, что ΔU_а анодов опытных ванн примерно на 40 мВ ниже, чем на электролизёрах со стандартными анодами.

В работе [286] исследовалось распределение примесей бора, ванадия и титана по отдельным продуктам алюминиевого производства и выяснению путей их удаления из катодного алюминия.

Исследования проводились на ИркаЗе на промышленных электролизёрах. Бор вводился в виде борной кислоты, ванадий и титан учитывались только как примесные.

Предполагается, что при введении борной кислоты происходит реакция восстановления оксида бора жидким алюминием



Восстановленный бор в расплавленном алюминии соединяется избирательно (особенность бора) с примесями тугоплавких металлов (ванадий, титан, цирконий, хром) с образованием их боридов, которые концентрируются в нижних слоях алюминия, осадках, гарнисаже, подине. Не связанный бор образует с алюминием соединения типа AlB₂, которые не выделяются из металла даже при кристаллизации. Образующийся по реакции



трифтористый бор взаимодействует в электролите с оксидами тугоплавких металлов



Фториды бора и тугоплавких металлов удаляются в газовую фазу. Таким образом происходит распределение рассматриваемых элементов по продуктам электролиза.

Таблица 1.15 – Распределение бора, титана и ванадия в алюминиевом электролизере

Продукт	Содержание примеси в продукте, ppm						Кол-во перехода бора, %
	Титан		Ванадий		Бор		
	до	после	до	после	до	после	
Приход: Бор–8,8 кг							100
Расход:							
Алюминий	33	следы	24	следы	100	410	56,7
Электролит	19	8	8	следы	100	300	16,1
Осадок	13	31	9	15	10	180	3,8
Гарнисаж	15	25	9	12	10	30	2,6
Корка электролита	13	19	6	15	10	36	3,3
Пена	12	38	22	80	100	860	1,7
Газовая фаза	-	-	-	-	-	-	15,8
Итого:	-	-	-	-	-	-	100
До – до введения борной кислоты После – через 24 часа после введения борной кислоты.							

В таблице выше (Таблица 1.15) приведены усредненные результаты анализа проб. Видно, что основное количество борного ангидрида восстанавливается с переходом бора в алюминий,

из которого практически полностью удаляются примеси титана и ванадия. В то же время увеличивается концентрация бора, титана и ванадия в других продуктах.

Авторы работы [287] вступают в дискуссию по поводу механизма перехода примесных элементов в алюминий. Отмечается, что по мнению некоторых исследователей легирующие элементы переходят в катодный металл за счет восстановления алюминием. Другие полагают, что сплавообразование связано с закономерностями совместного разряда, либо предлагают компромиссное решение.

Авторы обсуждаемой работы предлагают рассматривать процесс сплавообразования в алюминиевом электролизёре с электрохимических позиций. Наглядную информацию об этом процессе можно получить по диаграмме ток – потенциал (Рисунок 1.68). При введении в систему криолитовый расплав–алюминий оксида легирующего элемента, потенциал алюминия $E_{Al}^{равн.}$ примет стационарное значение $E_{ст}$ (вследствие протекания сопряженных реакций анодного растворения i_{aAl} и катодного восстановления легирующего элемента).

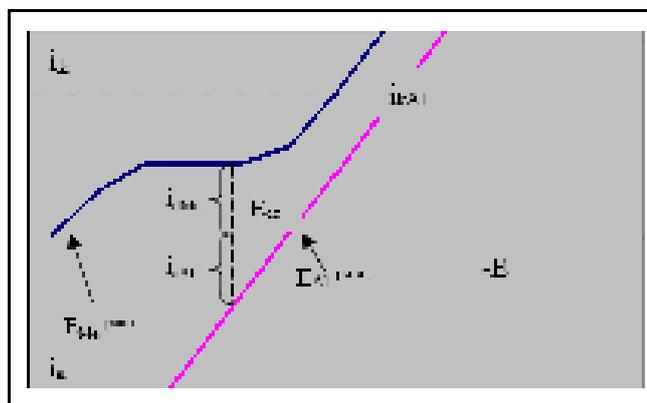


Рисунок 1.68 – Механизм сплавообразования на алюминиевом катоде

Скорость процесса будет лимитироваться доставкой к межфазной границе комплексов легирующего элемента, т.е. их разряд будет протекать в режиме предельного тока i_{dMe} . При катодной поляризации алюминия анодный ток i_{aAl} будет уменьшаться с выполнением условия

$$i_{dMe} = i_{aAl} + i_k \quad \text{если } i_k < i_{dMe}$$

Равновесный потенциал алюминия $E_{Al}^{равн.}$ будет достигнут при $i_k = i_{dMe}$. Содержание оксидов легирующего элемента в криолите ограничивается рядом факторов, а значит i_{dMe} будет меньше плотности поляризующего тока $i_{dMe} < i_k$, значения которого в промышленном электролизёре достигают 0,6 – 0,8 А/см².

Сказанное означает, что алюминий в электролизёре катодно защищен и процесс сплавообразования подчиняется закономерностям совместного разряда ионов и может быть представлен в виде суммарной гипотетической поляризационной кривой Рисунок 1.68.

В 1988-1989 годах промышленные испытания обожженных анодов с добавкой борной кислоты на ТадАЗе [289]. На первом и втором этапах исследований на трех электролизерах были опробованы две партии анодов (480 и 240 шт.) с содержанием борной кислоты 0,37 и 0,75 %.

Третий этап исследований проведен на 20 электролизерах, где была использована третья опытная партия анодов (~2000 шт.) со средним содержанием борной кислоты 0,5 %. Каждый из указанных этапов исследований продолжался 2-5 мес.

Опытные партии анодов изготавливали в смесительно-прессовом и обжиговом цехах ТадАЗа. Борную кислоту (ГОСТ 9656—75), предварительно измельчив и рассеяв, добавляли в коксовую шихту путем загрузки в специальный дозировочный бункер, установленный над лентой весового дозатора. Вместе с коксом равномерное дозированное количество борной кислоты направляли в сборный шнек и подогреватель порошков, где при 145-150°C борная кислота обезвоживалась. Из подогревателя порошков коксовая шихта поступала в I-й смеситель для смешения при 160°C с пеком. Из II-го смесителя готовая анодная масса с борной кислотой поступала на виброформование «зеленых» анодов. Готовые зеленые анодные блоки по транспортной линии подавали в цех обжига и загружали в обжиговую печь. Режим обжига опытных анодов соответствовал требованию технологической инструкции.

Характеристика обожженных опытных анодов

<i>Кажущаяся плотность, г/см²</i>	<i>1,53—1,57</i>
<i>Механическая прочность, МПа</i>	<i>28,2—31,8</i>
<i>УЭС·10⁻⁶, Ом·м</i>	<i>50—65</i>
<i>Действительная плотность, г/см³</i>	<i>2,09</i>
<i>Окисляемость в токе СО₂, мг/см²·ч</i>	<i>51 57</i>
<i>Осыпаемость в токе СО₂, мг/см²·ч</i>	<i>8—13</i>
<i>Содержание золы, %</i>	<i>0,77—0,90</i>

По физико-механическим параметрам и характеристикам опытные аноды не отличались от рядовых анодов. После обжига опытная партия анодов поступила на дальнейшее испытание в электролизный цех ТадАЗа. Испытания в электролизном цехе анодов с добавкой борной кислоты преследовали следующие цели: определить расход обожженных анодов с различными количествами борной кислоты; оценить эффективность рафинирования алюминия в электролизерах от примесей ванадия и титана при поступлении борсодержащих соединений из анодов.

Испытания опытных партий обожженных анодов на трех электролизерах показали снижение их расхода: при добавке 0,37 % Н₃ВО₃ от массы анодов — 6,8 ± 1,9 кг/т Al соответственно при добавке 0,75 % — 8,8 ± 1,8 кг/т Al.

Испытания в более широких масштабах (на 20 электролизерах) показали еще большую эффективность добавки борной кислоты: при содержании в анодах 0,5 % борной кислоты получили снижение расхода анодов по сравнению с рядовыми на $9,8 \pm 1,6$ кг/т Al.

Таблица 1.16 – Результаты испытаний по расходу обожженных анодов с добавками H_3BO_3 в сравнении с рядовыми анодами

Параметр	Аноды					
	опытные	свидетели	опытные	свидетели	опытные	свидетели
Содержание H_3BO_3 в анодах, %	0,37	-	0,75	-	0,5	-
Масса анодов, кг	$866,7 \pm 0,6$	$862,8 \pm 0,7$	$879,2 \pm 0,7$	$879,3 \pm 0,5$	$876,0 \pm 0,5$	$876,0 \pm 0,5$
Масса огарков, кг	$154,4 \pm 0,3$	$159,3 \pm 0,3$	$186,7 \pm 0,4$	$179,3 \pm 0,4$	$187,4 \pm 0,3$	$173,3 \pm 0,3$
Цикл перестановки анодов, сут	30,6	29,7	29,0	28,8	29,9	29,4
Производит. электр-ра, т/сут	1,169	1,169	1,164	1,164	1,158	1,179
Обгорание анода сверху (h), мм	28	23	25	27	14	19
Снижение расхода опытных анодов (Δq), кг/т Al	$6,8 \pm 1,9$	-	$8,8 \pm 1,8$	-	$9,8 \pm 1,6$	-

Таким образом, проведенные промышленные испытания на ТадАЗе подтвердили выводы ранее проведенных промышленных испытаний о том, что добавка борной кислоты в угольные аноды снижает их расход при электролитическом получении алюминия. При этом получено меньшее снижение расхода обожженных анодов по сравнению с самообжигающимися анодами. Это обусловлено тем, что реакционная способность к окислению самообжигающихся анодов значительно выше, чем обожженных, и ингибирующее действие добавки борной кислоты в первом случае более действенно. Оптимальной добавкой борной кислоты в обожженных анодах следует считать 0,5 % от массы анодов. При этом достигнуто снижение расхода обожженных анодов ~ 10 кг/т производимого алюминия и эффективное рафинирование алюминия от примесей V и Ti. (до следов).

В работе [290] сделана попытка подтвердить возможность совершенствования электролизёра по пути добавления в катодные блоки и подовую массу оксида бора, а в алюминий титана.

Лабораторные образцы с добавками оксида бора подвергались воздействию алюминия, содержащего титан. Испытания проводились в лаборатории и в промышленных электролизёрах. Тестированию подвергались образцы подовой массы, аморфных и графитизированных блоков. Лабораторные испытания в течение 1 часа при $960^\circ C$ показали явление смачивания углерода металлической фазой при содержании B_2O_3 в углеродном материале около 10 % масс и

содержании титана в алюминии 0.05 %масс. При меньших количествах оксида бора эффект был менее явным.

Испытания в промышленных условиях в течение 1 недели проведены с образцами, содержащими около 10 %масс оксида бора. При этом положительный результат получен при содержании титана в алюминии на уровне 0.025 %масс.

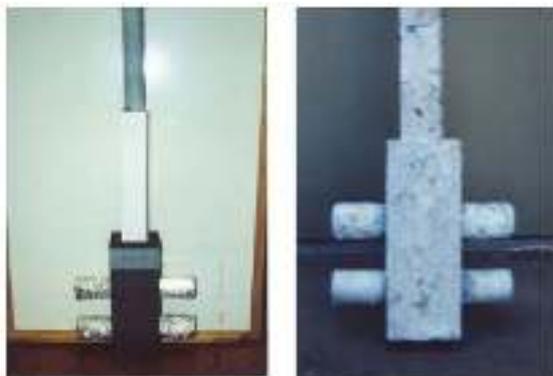


Рисунок 1.69 – Образцы до и после испытаний



Рисунок 1.70 – Образцы на испытаниях в электролизёре

Степень смачивания поверхности определялась визуально. Кроме того, образцы разрезались для обследования поперечного сечения. Сухие отполированные образцы готовились для SEM исследований.

Образцы, которые смачивались металлической фазой, обнаруживали зоны, обогащенные титаном в металлической фазе. Эти зоны располагались вдоль межфазной поверхности металл-углерод. Это можно наблюдать на рисунке (Рисунок 1.71).

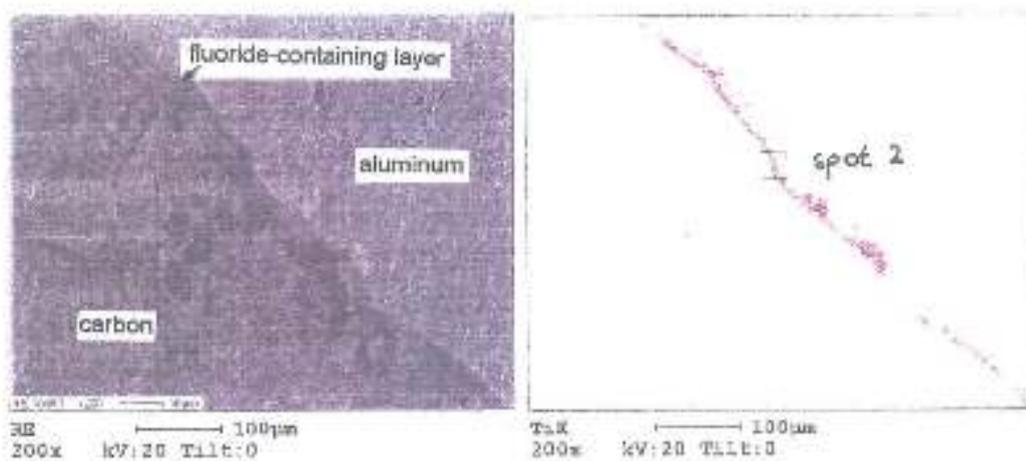


Рисунок 1.71 – Результаты SEM-исследований и карта локального расположения Ti в алюминии вдоль углеродной поверхности с прилипшим фторсодержащим слоем между углеродом и металлом

Спектральным анализом на границе раздела Me-Al обнаруживали титан и бор. Причем молярная концентрация бора составляла в два раза большее количество по сравнению с титаном,

что соответствовало стехиометрии TiB_2 . Но прямое определение присутствия диборида титана или малейших количеств бора вдоль обогащенной титаном зоны оказалось затруднительным.

В работах [278, 291] представлен отчет завода Ravenswood компании Century Aluminum of West Virginia и руководителя работ о результатах испытаний по проекту создания алюминиевого электролизёра с низким сопротивлением в междуполюсном пространстве угольный катод–металл. Работа по проекту проводилась в партнерстве с EMEC Consultants, SGL Carbon, Century Aluminum of Kentucky и Golden Northwest Aluminum при поддержке Министерства Энергетики США.

Идея заключалась в обеспечении условий реагирования бора и титана на поверхности угольного катода для генерирования TiB_2 слоя [292]. Целевым результатом являлось смачивание углеродистой поверхности, что должно уменьшить потребление энергии, увеличение в производстве и потенциальное увеличение срока службы электролизёра.

В связи с размерами автоклава для пропитки блоков борсодержащими составами, их размеры (SGL Carbon) были половина длины стандартного блока. Ширина шва стандартная, для набойки использовалась автоматическая машина.



Рисунок 1.72 – Стадия монтажа до и после набойки швов

Электролизёр прогрет в течение 30 часов со скоростью $13^{\circ}C$ в час. На заключительном этапе электролизёр прогрет при температуре $900^{\circ}C$ в течение шести часов, чтобы обеспечить равномерное распределение температурного поля.



Рисунок 1.73 – Электролизёр на газовом обжиге с установленными газовыми горелками.

На пуске шахта была заполнена на высоту 20 см от подины. Из-за опасений, что не будет никакого титана в нарабатываемом изначально металле, сразу при пуске на поверхность катода помещались небольшие дозы сплава алюминия с 10 % титана, чтобы получить немедленную насыщенность. Напряжение на пуске поддерживалось ниже 8 вольт и понижалось Celtrol ® системой. После 8 часов работы 2.5 см металла залито в электролизёр. Добавленный металл также содержал 0.05% титана. Экспериментальный электролизёр стал работать в нормальном операционном режиме на 5-ый операционный день.

Обязательство Century по проекту состояло в эксплуатации электролизёра в течение одного года. Уровень титана в металле должен был быть поддержан в 0.05 % в течение первых шести месяцев, а затем уменьшен до 0.025 % в течение трех месяцев, затем снова поднят до 0.05%. Помимо контроля технических параметров, проводились измерения падения напряжения в катоде, поверхностной топографии, профиля настыли, отслеживалось производство металла (выход по току) на электролизёре.

Специалисты Century отмечают, что опытный электролизёр с блоками с оксидом бора имел необычно сильную тенденцию к формированию осадков на углеродистой поверхности катода, имел сильные шумы и нестабильность. Century вынуждены были поддерживать более высокое рабочее напряжение на этом электролизёре, чем электролизёре-свидетеле. Нарботки металла от этого электролизёра значительно не отличались от серийных в течение устойчивого измеренного периода.

Замечено также, что в присутствии таких осадков диборид титана не мог быть результатом взаимодействия оксида бора в углероде и титана в металле, поскольку не было никакого углерод-металлической поверхности соприкосновения. Состояние смачиваемости подины катода, возможно, никогда не было достигнуто в течение длительного периода. Ожидаемые по проекту выгоды, поэтому, не могли быть достигнуты.

Высказано предположение, что присутствие оксида бора в блоках является причиной чрезмерно высокой потери тепла через подину электролизёра. Возможно также, что присутствие оксида бора в блоках способствует формированию осадка.

1.8 Выводы по первой главе

1. Совершенствование существующих конструкций и проектирование электролизеров нового поколения связывают с развитием новых материалов для электродов. С начала 50-х годов прошлого столетия разрабатывается концепция смачиваемой алюминием катодной поверхности со свойствами повышенной стойкости по отношению к агрессивной среде.
2. К смачиваемому алюминием материалу для футеровки катода предъявляют требования удовлетворительной прочности и стойкости к растрескиванию, стойкости к реагентам электролита, алюминия и окислительной среде.

3. Из большого числа испытанных за 65 лет материалов и изделий для дренированных катодов поисковая и исследовательская работа сконцентрировалась на TiB_2 материалах в виде катодных элементов (плиток, цилиндров) или адгезионных паст/композитов на поверхности угольной подины. Но в промышленности эти изделия и покрытия до сих пор не находят коммерческого использования.

4. Основная причина и сдерживающий фактор коммерческого использования – высокая стоимость порошков и компактных изделий, что является следствием экстремальных свойств TiB_2 и необходимости применения сложного оборудования для синтеза и прессования. Кроме того, высокая реакционная способность исходных компонентов и конечного продукта к материалам тиглей и малейшему присутствию кислорода в атмосфере создает трудности получения чистых продуктов.

5. Причинами сложной адаптации диборида титана к эксплуатационным условиям являются:

- Керамика на основе боридов и карбидов подвержена терморастрескиванию;
- При движении подины смачиваемый защитный слой разрушается и отслаивается;
- Даже незначительное несоответствие в КТЛР покрытий и углеграфитовой основы на любом из локальных участков подины приводит к растрескиванию и деградации покрытий;
- С течением времени защитный слой неравномерно по площади подины растворяется в алюминии и электролите;
- Не решены вопросы технологического обеспечения работы электролизёров с дренированными катодами;
- Кризис ожидаемой перспективы, или, отсутствие подтверждения целевых показателей работы дренированных катодов ни в одном из многочисленных пилотных испытаний.

6. Тем не менее, равноценной альтернативы дибориду титана в настоящее время не существует.

7. Диборид титана в промышленных масштабах получают магний- и карботермическим способами, применяются также СВС, плазмохимический и газофазный методы. Мировой объем производства составляет не более 40 000 тонн TiB_2 в год по цене от 500 до 3500 долларов США за 1 кг в зависимости от чистоты и фракционного состава (микроразмерные и наноразмерные).

8. В целях снижения стоимости диборида титана различными исследовательскими центрами мира предпринимаются попытки низкотемпературного синтеза TiB_2 в пределах 1000-1300°C. Коммерческого выхода этих исследований не известно.

9. Диоксид титана, основной компонент для производства диборида титана, получают переработкой ильменитового $FeTiO_3$ концентрата по сульфидной и хлоридной технологиям в виде рутильной и анатазной модификаций.

10. В лабораторном масштабе диоксид титана готовится главным образом с использованием алкоксидов титана ($Ti-(OR)_4$) в качестве предшественников. Широко применяется гидролиз

водных растворов сульфата $TiOSO_4$, нитрата $TiO(NO_3)_2$, четырёххлористого титана $TiCl_4$ с помощью химического взаимодействия с гидроксидом аммония NH_4OH до получения аморфного геля диоксида титана $TiO_2 \cdot nH_2O$ с последующей его термической обработкой до оксидов титана различных модификаций.

11. TiO_2 анатаз трансформируется в рутил в интервале 600-800°C в зависимости от особенностей процедур синтеза. Анатаз-рутил трансформация ART происходит во времени и зависит от природы предшественника, исходного размера кристаллов, интенсивности нагрева, наличия примесей и атмосферы.

12. Допирование анатаза катионными и анионными примесями позволяет стабилизировать эту модификацию с переносом ART в интервал 1000-1050°C. Наиболее эффективный модификатор – фтор.

13. С начала 1990-х активно развивается высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС) покрытий из тугоплавких соединений на катодных поверхностях. В основном применяются хлоридно-фторидные ($NaCl-KCl$, $KF-KCl$, $LiF-KCl$, $KF-LiF-NaF$) и криолитовые ($NaF-AlF_3$, $Na_3AlF_6-Al_2O_3$) системы расплавов с добавками электроактивных компонентов TiO_2 , B_2O_3 , $Al_4B_2O_9$, $CaTiO_3$, K_2TiF_6 , KBF_4 , $Na_2B_4O_7$.

14. Из хлоридно-фторидных систем расплавов при плотностях тока до 0,5 А/см² удается получать плотные покрытия с удовлетворительной адгезией к металлической или углеродной подложке.

15. Из криолитовых систем расплавов при плотностях тока выше 0,1 А/см² получить плотные когерентные покрытия на инертных и реактивных катодах не удалось. Были синтезированы порошки или их бесформенный неплотный конгломерат в приэлектродной поверхности.

16. Вероятные причины отсутствия прогресса в развитии ВЭС:

- Стремление и необходимость получения покрытий боридов тугоплавких соединений при плотностях тока близких к промышленным (выше 0,1–0,5 А/см²) создает условия работы в области предельной плотности тока синтеза, при которой катодный процесс управляется переносом массы ионов к катоду. При высоких скоростях процесса в прикатодной поверхности создается дефицит электроактивных компонентов (бор и титан). Вследствие этого получает развитие рост уже осажденных и синтезированных кристаллов TiB_2 , приводя к производству дендритов или порошков.
- Образованию порошков и дендритной структуры осадков способствует дефицит в электролите одного из компонентов синтезируемых покрытий, спровоцированный их активным взаимодействием с компонентами расплава до образования газообразных продуктов типа BF_3 , TiF_4 . Особенно это касается бора, потери которого могут достигать 40%.

- Наличие примесей в электролитах лабораторных ячеек и промышленных ванн может стать причиной их соосаждения на кристаллах покрытия, вызывая блокировку роста отдельных граней и формирование порошковой и дендритной морфологии осадков.
- Относительно высокие скорости роста синтезируемых соединений вызывают значительные сжимающие напряжения внутри слоя (более -3 ГПа), которые могут стать причиной растрескивания и деградации покрытия.
- Изначальные или созданные в процессе работы электролизёра различия в КТЛР синтезируемого слоя и углеграфитового основания могут стать причиной отслаивания покрытия на локальных участках подины.

Следует признать, что ни одним из мировых алюминиевых производителей и научно-исследовательских центров эти вопросы пока еще не решены полностью и окончательно.

17. Перспективными направлениями разработки технологии смачиваемых катодов алюминиевых электролизёров следует считать следующие:

- Синтез индивидуальных порошков диборида титана по низкотемпературной и малобюджетной технологии.
- Синтез композиционных материалов диборид титана – углеграфит ($TiB_2 - CG$) в условиях, приближенных к технологическим условиям производства углеграфитовых блоков.
- Электроосаждение бора и титана на катодной углеграфитовой поверхности непрерывно в процессе работы электролизёра.

ГЛАВА 2 НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ДИБОРИДА ТИТАНА

Справедливо считается, что развитие аэрокосмической или атомной индустрии и их военных приложений не зависит от стоимости инновационных материалов, а стратегическая значимость этих направлений окупает любые материальные затраты. Поэтому именно эти отрасли позволили совершенствовать методы синтеза и компактирования дорогих порошковых материалов, изучать и расширять представления о полезных свойствах изделий из карбидов, боридов, боратов и оксикарбидов переходных металлов.

В системе $Ti-B-C-O$ образуется ряд соединений, имеющих большое значение для народнохозяйственного развития. В частности, TiB_2 , TiC и B_4C , обладая в компактном виде высокими прочностью, теплопроводностью, стойкостью против износа, агрессивных сред и нейтронного облучения, применяются в качестве огнеупоров, износостойких и термостойких покрытий и изделий, компонентов брони, а также в качестве поглощающего материала для регулирующих стержней ядерных реакторов [321].

Однако сложность высокотемпературного ($1500\div 2000^\circ C$) производства порошков этих материалов обуславливает их высокую стоимость и накладывает серьезные ограничения на использование в народнохозяйственных отраслях общего назначения. К примеру, более 50-ти лет известны полезные свойства оксидных полупроводников для термоэлектрических устройств [322] или диборида титана TiB_2 как металлоподобного проводника и огнеупора [51]. Эти материалы имеют потенциал для революционных изменений в утилизации «бросового» тепла от горячих источников и в металлургии. Но стоимость от 500 до 3000 \$/кг порошка [177] и отсутствие малозатратных технологий синтеза в промышленных объемах сдерживают их широкое применение. И это объективное ограничение, поскольку столь высокая стоимость в сравнении, например, с углеродными изделиями не сможет окупить затрат на новые материалы даже за весь срок службы металлургических агрегатов.

В этой связи, передовые научные организации, мировые производители огнеупоров и металлов в последние 10-15 лет ведут интенсивные поисковые исследования способов синтеза тугоплавких материалов на основе оксидов и боридов титана с целью снижения их стоимости [192, 211, 217, 220]. Достигнуты определенные успехи, но о коммерческих технологиях получения и применения этих материалов в широких масштабах не сообщалось.

2.1 Термический анализ реакционной смеси для синтеза диборида титана

Как следует из литературного обзора, сведений по критическим температурным интервалам при нагреве сахарозы недостаточно [202], а данные по термическому анализу борной кислоты имеют противоречивый характер [203, 204, 205, 206].

Исследования гидратированного оксида титана методом термоанализа ТА также дают противоречивую информацию о локализации процессов дегидратации и полиморфных

превращений в течение разогрева материала [163, 207 - 209, 323]. По-видимому, решающее влияние на удаление адсорбированной и кристаллизационной воды, на начало и окончание фазовых переходов, имеет размер исходных частиц или агломератов аморфного гидроксида титана. Этот размер частиц и их размерная однородность в составе аморфных гелей зависит от исходных компонентов и условий золь-гель процесса (температура, pH растворов, дополнительная обработка).

Таблица 2.1 – Температура тепловых эффектов и соответствующие процессы при термоанализе гидратированных образцов оксида титана

	Атмосфера	Температурный пик/интервал, °С					Ссылка
		Эндотермические эффекты			Экзотермические эффекты		
		1	2	3	1	2	
Сахар	Air	85 - H ₂ O	115 - H ₂ O	180 Плавление			[202]
H ₃ BO ₃	N ₂	159 - H ₂ O	181 - H ₂ O				[203]
Оксид титана	Ar	148 -H ₂ O			412 Аморф → а-TiO ₂	-	[163]
	-	130 -H ₂ O			438 Аморф → а-TiO ₂	800-900 а-TiO ₂ → r-TiO ₂	[204]
	Ar *	100 -H ₂ O			610 Аморф → а-TiO ₂	-	[208, 209]
- H ₂ O – испарение влаги							
*- с предварительной ультразвуковой обработкой							

Тем не менее, имеющиеся литературные данные позволяют с большей уверенностью анализировать и определять процессы дегидратации исходной смеси при нагреве.

2.1.1 Эксперимент

Термический анализ смеси $TiO_2-B_2O_3-C$ выполнялся на установке синхронного термического анализа STA 429 CD (NETZSCH) с использованием платино-платинородиевого держателя для образцов типа «TG+DSC». Для анализа газообразных продуктов разложения был использован квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 C (NETZSCH), позволяющий анализировать продукты термического разложения в интервале от 1 до 121 атомно-зарядных единиц.



Рисунок 2.1 – Синхронный термоанализатор STA 429 CD (NETZSCH, Германия)

СТА (СТА) – синхронные термогравиметрия (TG) и дифференциальная сканирующая калориметрия ТГ-ДСК/ДТА – метод измерения изменения теплового потока и массы материала в контролируемой атмосфере в зависимости от температуры или времени. Одновременное измерение этих двух свойств образцов с помощью прибора TGA/DSC позволяет судить о составе материала, фазовых переходах и химических реакциях различать эндотермические и экзотермические эффекты, не связанные с потерей веса (например, плавление и кристаллизация), и связанные с ней (например, распад). DSC (ДСК) – Differential Scanning Calorimetry (изменение теплового потока во времени или при изменении температуры).

При анализе производилось одновременное определение изменений массы образца в процентах от величины навески (%), кривая TG) и изменений энтальпии в микроваттах на миллиграмм (мкВт/мг, кривая DSC), сопровождающих термические трансформации, а также кривые изменения величин ионных токов (кривые IC), обусловленных различными массами ионов продуктов термического разложения.

Порошок исходной реакционной смеси компактировался при давлении прессования порядка 4-10 кгс/мм² в таблетку диаметром 5,1 мм, высотой до 1 мм и массой около 30 мг. Таблетка, взвешенная с точностью до 0,01 мг, помещалась в открытый корундовый тигель и подвергалась комплексному термическому анализу. В экспериментах использовалась атмосфера вакуума с остаточным давлением 5×10^{-5} Бар, для создания специальной атмосферы производилась двукратная откачка воздуха до 5×10^{-5} Бар с последующим напуском использованного в опыте газа или смеси газов.

Перед и после термического анализа исследуемые таблетки фотографировались с помощью микроскопа типа МПБ-2 при 24×кратном увеличении.

2.1.2 Подготовка реакционной смеси к термическому анализу

Термическому анализу подвергались образцы исходной реакционной смеси, подготовленной раствором методом (золь-гель технология) и включающей:

- Оксид титана в гидратированной форме метатитановой кислоты ($H_2TiO_3 = TiO_2 \cdot H_2O = TiO(OH)_2$)

Технология подготовки смеси предполагала модифицирование (допирование) H_2TiO_3 фтор-ионом с использованием гидролиза по схеме:



В присутствии фтористоводородной кислоты (источник фтор-иона) и гидроксида аммония (активатор гидролиза и регулятор pH) процесс протекает с образованием комплекса метатитановой кислоты.

- Оксид бора в гидратированной форме борной кислоты ($H_3BO_3 = 1/2B_2O_3 \cdot 3/2H_2O$)
- Сахароза – источник углерода ($C_{12}H_{22}O_{11}$).

Таким образом, исходные образцы представляли собой смесь оксигидратов титана, бора и сахарозы расчетного состава в мольном соотношении $1TiO_2 - 10,5B_2O_3 - 17C$. Такая смесь с избытком бора и углерода составлена для более отчетливого проявления и фиксации процессов гидратации, полимеризации и фазообразования, происходящих при разогреве образцов до температуры синтеза.

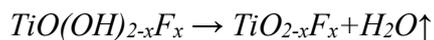
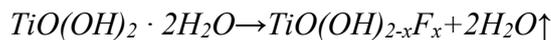
Вместе с тем, для проведения термического анализа (ТА) требовалось понизить уровень органики в исходной реакционной смеси, опасной для аппаратуры. Органика содержится в сахарозе, которая плавится при температуре 186 – 188°C. Поэтому образцы реакционной смеси для ТА предварительно были высушены и нагреты в атмосфере воздуха до 500°C с 30 минутной выдержкой. Предполагалось, что в течение выдержки при этой температуре из сахарозы удаляется основное количество органики и влаги.

Очевидно, эти процессы удаления воды и полимеризации компонентов реакционной смеси в течение предварительного разогрева исходных порошков смеси при 500°C в ограниченное время происходили только частично. При охлаждении и хранении борный ангидрид B_2O_3 легко гидролизует с образованием борных кислот. Оксид титана в различной степени обезвоживания $TiO(OH)_{2-x}$ также обладает высокой гигроскопичностью. Поэтому в процессе термического анализа эндотермические пики в температурном интервале до 200°C, с большой вероятностью, могут принадлежать реакциям дегидратации слабосвязанной воды из борной и титановой кислот в составе реакционной смеси.

Обычно детальный способ разложения в закрытых системах не различают, но инструментарий ТА по признакам поведения кривых TG, DTG, DSC и IC позволяет в некоторых случаях косвенно разделять этот процесс на прямой или поэтапный. Например, появление эндоэффекта (DSC) и существенная потеря массы (TG) свидетельствует о разложении на отдельные фазы. Их отсутствие и появление признаков резкого одномоментного изменения скорости изменения массы (DTG) в течение некоторого периода может быть обусловлен образованием промежуточных закипающих боратных растворов типа $xB_2O_3 \cdot yH_2O$.

2.1.3 Нагрев в атмосфере гелия He

На Рисунок 2.2 представлены кривые TG, DTG, DSC и IC (ионного тока, за счет ионов с массой 18 и 44), полученные при нагревании образца в интервале от 40 до 1100°C и охлаждении от 1100 до 400°C со скоростью 20°C в минуту в гелии марки «А». На кривой TG имеются три ступени потерь массы и один монотонный участок. Выше 50°C начинается интенсивное и поэтапное выделение воды из реакционной смеси. На первом этапе дегидратации в интервале 65÷127°C с пиком выделения паров воды при 120°C на кривой DSC отмечаются два эндотермических эффекта с максимумами при 104 и 113°C. На этом этапе образец теряет 4,10% своей массы.



Интенсивное выделение паров воды после 50°C и эндотермические пики на кривых DSC подтверждают, что, несмотря на предварительные нагрев и прокаливание порошка при 500°C в течение 30 минут, в материале содержится вода в двух состояниях: адсорбированная на поверхности порошка и кристаллогидратная (химически связанная).

Продолжение следующих 4,27% потерь массы происходит на втором этапе дегидратации в интервале 127÷200°C с пиком выделения паров воды при 150°C, где также отмечаются два эндотермических эффекта с максимумами при 152 и 164°C. Внутри этого температурного интервала при нагреве выше 150°C и до 200°C выделение воды резко уменьшается.

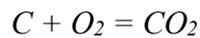
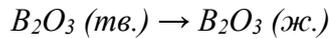
Такое поведение паров H₂O и наличие эффектов с поглощением теплоты свидетельствуют, что на каждом из этих этапов дегидратации последовательно происходят процессы:

- Превращение ортоборной в метаборную кислоту $H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O$
- Разложение метаборной кислоты $2HBO_2 \rightarrow B_2O_3 + H_2O$

Далее в следующем интервале от 200 до 500°C наблюдается монотонный участок потерь 2,37% массы, что не сопровождалось какими-либо эффектами на кривой DSC, а на кривой IC для 18 массы наблюдалось плавное снижение выделения воды. Тем не менее, именно на этом участке на кривой DTG в интервале 300 ÷ 565°C наблюдается заметное колебание скорости изменения массы, что отражается в уширении этой кривой. По-видимому, на этом участке в основном происходит известное явление пучения и разложения остатков вязкой боратной жидкости и начинается плавление оксида бора примерно при 470°C [325].

- Пучение-разложение вязких боратных растворов $xB_2O_3 \cdot yH_2O \rightarrow xB_2O_3 + yH_2O$
- Плавление борного ангидрида $B_2O_3 (тв.) \rightarrow B_2O_3 (ж.)$

В следующем широком интервале от 500 до 1100°C происходило монотонное существенное уменьшение массы на 6,82% без значительных термических эффектов на кривой DSC. Плавный переход в него из предыдущего интервала 200 ÷ 500°C отмечается на кривых IC заметным ростом выделения газов CO₂ и H₂O с температуры от 450°C и до 710°C, что отчетливо можно наблюдать при десятикратном увеличении масштаба по оси IC на Рисунок 2.2. По-видимому, здесь происходит полное расплавление борного ангидрида, удаление химически связанной воды, окисление и полимеризация сахарозы с последующим выгоранием углерода:



После удаления гидроксильных групп начинается формирование кристаллического оксида титана анатазной модификации

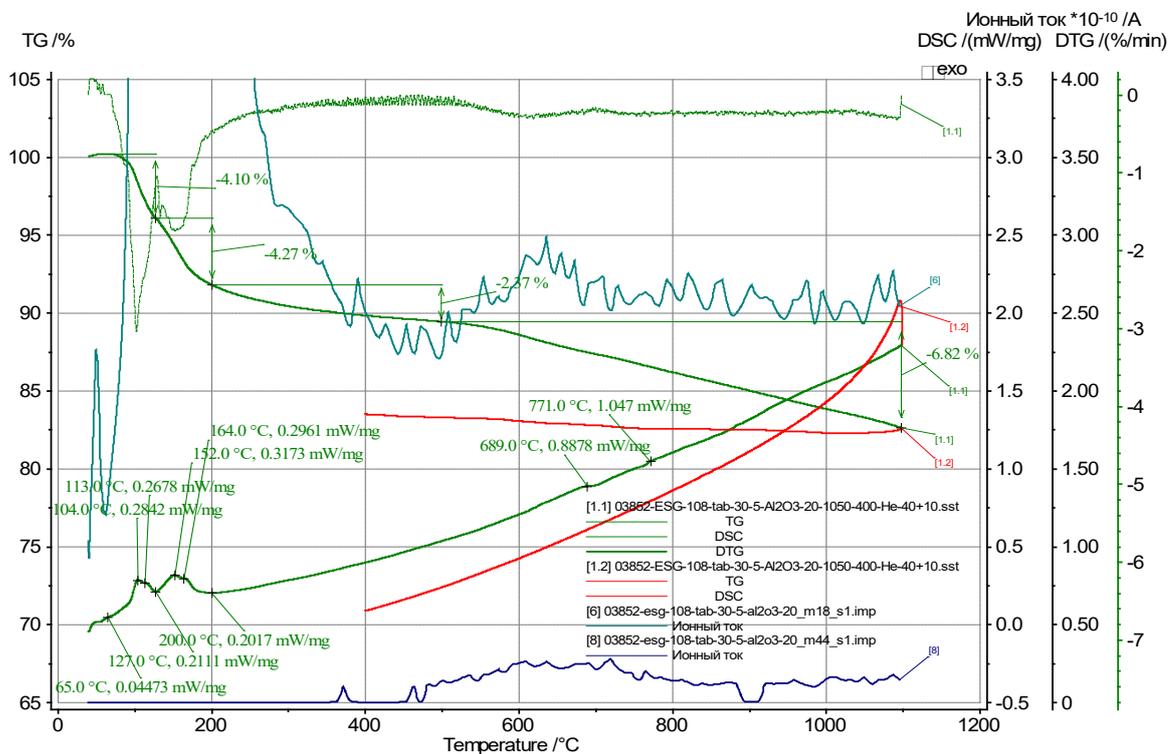
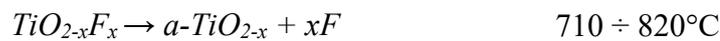


Рисунок 2.2 – Кривые TG, DTG, DSC и IC (ионного тока, за счет ионов с массой 18 и 44), полученные при нагревании образца в интервале от 40 до 1100°C и охлаждении от 1100 до 400°C со скоростью 20°C в минуту в гелии марки «А» (масштаб по кривым IC = 10 : 1)

Таблица 2.2 – Нагрев в атмосфере гелия He (марка «А») в интервале от 40 ÷ 1100°C (20°C/мин)

№	Интервал, °C	Критические интервалы, °C			Процесс	Потеря массы, %
		Пик DSC	Кривая IC	Кривая DTG		
1	65÷127	104		104	$TiO(OH)_{2-x}F_x \cdot 2H_2O \rightarrow TiO(OH)_{2-x}F_x + 2H_2O\uparrow$	4,10
		113	113		$TiO(OH)_{2-x}F_x \rightarrow TiO_{2-x}F_x + H_2O\uparrow$	
2	127÷200	152		152	$H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O$	4,27
		164	164		$HBO_2 \rightarrow 1/2B_2O_3 + 1/2H_2O$	
3	200 ÷ 500	-		300 ÷ 565 Колебание	$HBO_2 \rightarrow 1/2B_2O_3 + 1/2H_2O$ $B_2O_3 (тв.) \rightarrow B_2O_3 (ж.)$	2,37
4	500 ÷ 1100	689	450 ÷ 710 Рост выделения газов CO и H ₂ O	600 Прогиб вниз	$C_{12}H_{22}O_{11} = 12C + 11H_2O\uparrow$	6,82
		771	710 ÷ 820 Снижение выделения CO и H ₂ O	710 Выгиб вверх	$TiO_{2-x}F_x \rightarrow a-TiO_{2-x} + xF$ $a-TiO_{2-x} \rightarrow r-TiO_2$	
			820 ÷ 1100 Рост выделения CO		$a-TiO_{2-x} \rightarrow r-TiO_2$ $a-TiO_{2-x} + C \rightarrow Ti_nO_{2n-1} + CO$ $4TiO_2 + C = Ti_4O_7 + CO$ $3/4Ti_4O_7 + 1/4C = Ti_3O_5 + 1/4CO$	
					<i>Всего потери массы</i>	17,56

В интервале 500 ÷ 1100°C на кривой DTG можно заметить только два излома при 689°C и 771°C, которые соответствуют незначительным тепловым эффектам на кривой DSC. Первый из них экзотермический при 689°C, другой эндотермический при 771°C. Вероятно, в этом температурном интервале слабые тепловые эффекты соответствуют максимальному развитию полимеризации сахарозы и анатаз-рутил трансформации (ART):



При переходе в интервал 820 ÷ 1100°C, в котором на кривых IC вновь отмечается рост выделений углеродсодержащих газов, процесс ART создает возможность последовательного восстановления оксида титана:



Результаты рентгенофазового анализа РФА образцов после термического анализа подтверждают протекание этих процессов в атмосфере гелия.

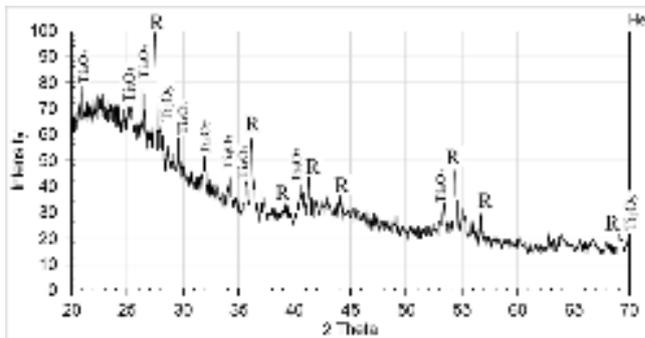


Рисунок 2.3 – РФА образцов после ТА при нагреве до 1100°C в атмосфере гелия

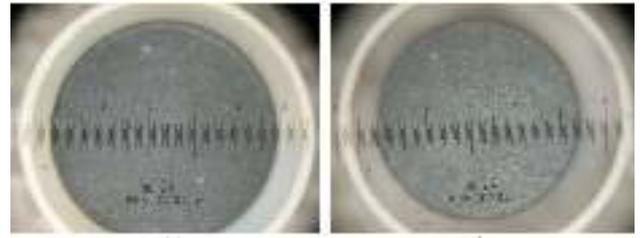


Рисунок 2.4 – Таблетки образца до (а) и после нагревания (б) до 1100°C в гелии марки «А»

При охлаждении образца до 400°C тепловых эффектов не наблюдается. На кривой DTG от 1100 до 1000°C масса образца не изменяется, но далее охлаждение до 400°C приводит к незначительному увеличению массы. На рисунке выше представлены микрофотографии таблетки образца до и после нагревания в интервале от 40 до 1100°C со скоростью 20°C в минуту в гелии марки «А» (Рисунок 2.4). Из фотографий видно, что таблетка уменьшилась с 5,10 до 4,55 мм без изменения исходной окраски. Усадка 10,8%.

2.1.4 Нагрев в атмосфере аргона с водородом Ar +2 об. % H₂

Порошок материала черного цвета отпрессован в виде таблетки диаметром 5,10 мм и высотой 0,7-0,8 мм, давление прессования порядка 10 кгс/мм².

На Рисунок 2.5 представлены кривые TG, DTG, DSC и IC (ионного тока, за счет ионов с массой 18, 30 и 44), полученные при нагревании образца в интервале от 40 до 1100°C и охлаждении от 1100 до 400°C со скоростью 20°C в минуту в аргоне с 2 объемными % водорода.

Начиная с 40÷50°C, происходит небольшое увеличение уровня содержания в продуктах разложения оксидов азота N_2O , NO и NO_2 , которое после 300°C уменьшается, а с 600°C снижается до нулевого уровня. Источником оксидов азота служит гидроксид аммония, применяющийся в качестве активатора гидролиза титановой кислоты.

На кривой TG имеются две значительные ступени потерь массы и один монотонный участок. Первая ступень наблюдалась в интервале от 85 до 312°C и составляла 1,74% потери массы, чему на кривой DSC соответствует эндотермический эффект с максимумом при 165°C, а на кривой IC отмечается рост содержания уровня 18 массы, что соответствует удалению воды из состава исследуемого материала. Эти явления свидетельствуют об интенсивной последовательной дегидратации аморфного оксида титана и борной кислоты:

- Дегидратация геля оксида титана $TiO(OH)_{2-x}F_x \rightarrow TiO_{2-x}F_x + H_2O \uparrow$
- Превращение орто- в метаборную кислоту $H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O$
- Образование вязких боратных растворов $2HBO_2 \rightarrow B_2O_3 \cdot H_2O$

Далее на следующем участке монотонный период незначительных потерь 0,28% массы в интервале от 312 до 530°C происходит без каких-либо тепловых эффектов. Такое поведение реакционной смеси свидетельствует, по-видимому, о продолжении избавления борной кислоты от остатков воды и начале плавления борного ангидрида:

- Разложение метаборной кислоты $2HBO_2 \rightarrow B_2O_3 + H_2O$
- Плавление оксида бора $B_2O_3 (тв.) \rightarrow B_2O_3 (ж.)$

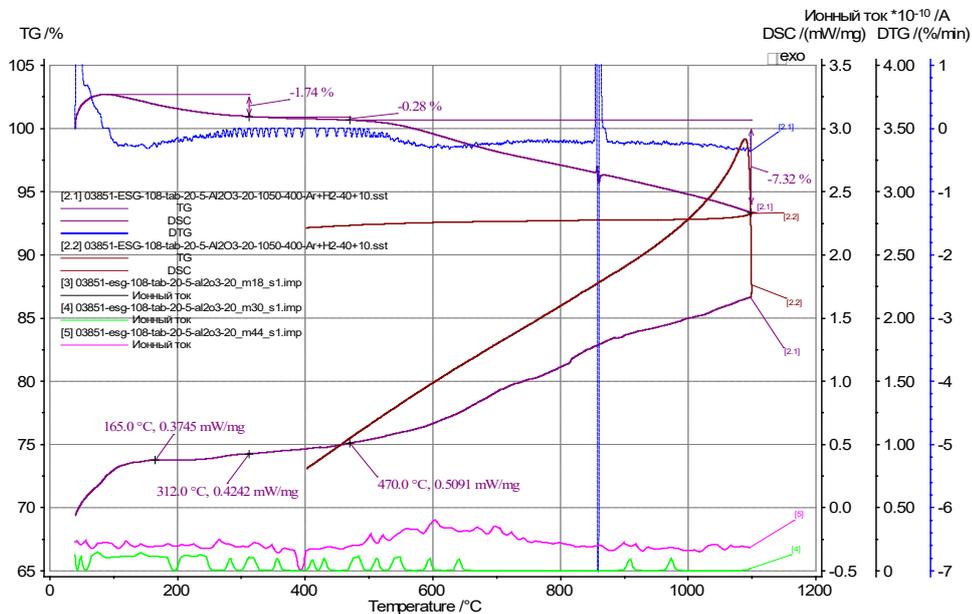
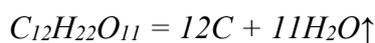
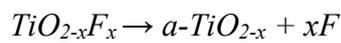


Рисунок 2.5 – Кривые TG, DTG, DSC и IC (ионного тока, за счет ионов с массой 18, 30 и 44), полученные при нагревании образца от 40 до 1100°C и охлаждении от 1100 до 400°C со скоростью 20°C в минуту в аргоне с 2 объемными % водорода (масштаб по кривым IC = 10 : 1)

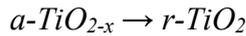
Эти процессы, начиная с 200°C (середина первого этапа) и с переходом в следующие два температурных интервала до 530°C, вызывают на кривой DTG заметное колебание скорости изменения массы. Причем, после удаления основных количеств воды из боратных смесей на первом и втором этапах, интенсивность колебания кривой DTG с 470°C и до 530°C поддерживается началом карамелизации (полимеризации) сахарозы с выделением сахарного углерода. Пиролиз сахарозы описывается реакцией:



На третьем и последнем температурном участке от 470 до 1100°C образец начинает заметно терять массу (7,32%) с повышенной скоростью. По-видимому, это значительное уменьшение массы в начале периода связано с описываемыми выше процессами полимеризации сахарозы. Кроме того, на этом участке 650÷850°C, очевидно, развиваются процессы перехода оксида титана из аморфной в кристаллическую анатазную фазу с последующей анатаз-рутил трансформацией:



Экзо 700°C

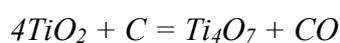


Эндо 820°C

Таблица 2.3 – Нагрев в атмосфере Ar +2 об. % H₂ в интервале от 40 ÷ 1100°C (20°C/мин)

№	Интервал, °C	Критические интервалы, °C			Процесс	Потеря массы, %
		Пик DSC	Кривая IC	Кривая DTG		
	40÷50		Рост массы 30		Выделение N ₂ O, NO и NO ₂	
1	85÷312		50÷200 Рост выделения H ₂ O	200÷312 Колебание	TiO(OH) _{2-x} F _x → TiO _{2-x} F _x +H ₂ O↑ H ₃ BO ₃ → HBO ₂ +H ₂ O	1,74
		165				
2	312÷470		200÷470 Постоянство выделения H ₂ O	312÷470 Колебание	2HBO ₂ → B ₂ O ₃ +H ₂ O	0,28
3	470÷1100		470÷600 Постоянство выделения H ₂ O	470÷530 Колебание	Плавление борного ангидрида B ₂ O ₃ (тв.) → B ₂ O ₃ (ж.)	7,32
		550-650 перегиб	470÷650 Рост выделения газов CO	600 Перегиб вниз	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ = 12C + 11H ₂ O↑	
		700	650÷850	750 Перегиб вверх	TiO _{2-x} F _x → a-TiO _{2-x} + xF a-TiO _{2-x} → r-TiO ₂	
		820	Снижение выделения CO			
		850-1100	850÷1000 Замедление снижения выделения CO			
1000÷1100 Постоянство выделения CO	a-TiO _{2-x} → r-TiO ₂ 3/4Ti ₄ O ₇ + 1/4C = Ti ₃ O ₅ + 1/4CO					
					Потери массы всего	9,34

Заметим, что эти процессы в гелиевой атмосфере начались в интервале 710 ÷ 820°C. Тем не менее, этот ранний процесс *ART* в слабо восстановительной атмосфере Ar +2 об. % H₂ также является причиной недостаточно полного последовательного восстановления оксида титана, который происходит в основном именно в период *ART*, в период перестройки кристаллической решетки и повышенной реакционной способности *TiO₂*. Этот ступенчатый процесс *a-TiO_{2-x} + C → Ti_nO_{2n-1} + CO* в интервале 850-1100°C при замедлении выделения газов CO начинается появлением первой восстановленной фазы:



850-1000°C

А в интервале 1000-1100°C продолжается частичным восстановлением первой восстановленной фазы при постоянном выделении CO (с периодическим колебанием в сторону выделения):



1000-1100°C

Отражением этих процессов являются результаты РФА образца после термического анализа.

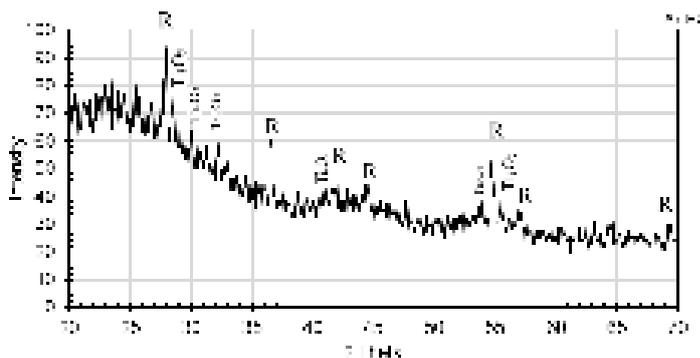


Рисунок 2.6 – РФА образцов после ТА при нагреве до 1100°C в атмосфере Ar +2 об. % H₂



Рисунок 2.7 – Таблетки образца до (а) и после нагревания (б) до 1100°C в аргоне

Заметим, что, относительно процесса в атмосфере гелия He, соотношение количества фаз Ti_4O_7 и Ti_3O_5 визуально изменилось в пользу Ti_3O_5 .

При охлаждении образца до 400°C тепловых эффектов не наблюдается. На кривой TG от 1100 до 600°C масса образца медленно уменьшается с незначительным ускорением в интервале 600÷400°C. На Рисунок 2.7 представлены микрофотографии таблетки образца до (а) и после нагревания (б) в интервале от 40 до 1100°C со скоростью 20°C в минуту в аргоне с 2 объемными % водорода. Можно заметить, что материал под действием температуры и происходящих процессов спекся, диаметр таблетки уменьшился с 5,10 до 4,45 м. Усадка 12,7%. Цвет таблетки незначительно потемнел.

2.1.5 Нагрев в условиях динамического вакуума

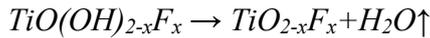
Результаты этого эксперимента представлены на Рисунок 2.8, где приведены кривые TG, DTG, DSC и IC (ионного тока, за счет ионов с массой 18 и 28), полученные при нагревании образца в условиях динамического вакуума при постоянной откачке пространства печи до вакуума на уровне 5×10^{-5} Бар в интервалах температур:

- от 40 до 900°C со скоростью 20°C в минуту
- от 900 до 1100°C со скоростью 2°C в минуту.

Ход кривой TG показывает постоянные колебания и отклонение в сторону увеличения массы, что делает невозможным использование этих данных термогравиметрии. Увеличение массы образца мнимое и связано с непрерывной откачкой газовых продуктов, выделяющихся с поверхности образца, т.е. с созданием в камере динамического вакуума.

Тем не менее, ход кривых DTG, DSC и IC можно комментировать. Во всем рассматриваемом интервале температур наблюдается монотонное увеличение выделений паров воды и, начиная с 600°C, монооксида углерода.

Уже в самом начале нагрева в интервале $40 \div 73^\circ\text{C}$ и эндо эффектом при 65°C образец начинает терять часть воды в соответствии с реакциями:



Следующий эндо эффект при температуре около 102°C наблюдается в интервале $73 \div 121^\circ\text{C}$. Процесс трансформации борной кислоты уже на этом этапе обусловлен вакуумом с постоянно восстанавливаемой глубиной 5×10^{-5} Бар:



Дальнейший разогрев системы в интервале $121 \div 525^\circ\text{C}$ не отмечается какими-либо эффектами. В конце интервала наблюдается резкое уменьшение скорости изменения массы (резкий излом на кривой DTG при 525°C), которое завершает период плавления борного ангидрида



и начинает новый температурный интервал $530 \div 750^\circ\text{C}$, в котором перемена знака изменения скорости массы соответствует растянутому эндотермическому пику с центром при 600°C . Этот эффект, вероятнее всего, соответствует процессу горения сахарозы с потерями паров воды и углерода в виде углеродсодержащих газов:



Окончание этого процесса отмечает прогибом вниз на кривой DTG.

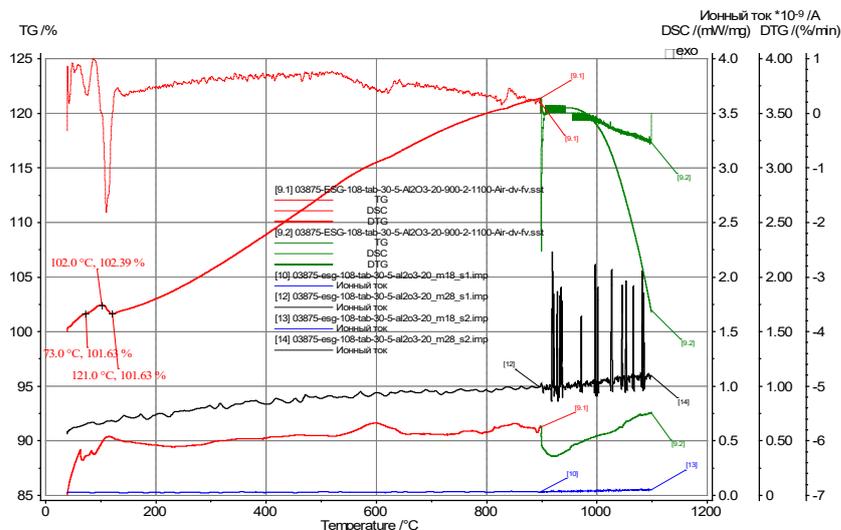


Рисунок 2.8 – Кривые TG, DTG, DSC и IC (ионного тока, за счет ионов с массой 18 и 28), полученные при нагревании образца в интервале от 40 до 900°C со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ и в интервале от 900 до 1100°C со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ в условиях динамического вакуума при постоянной откачке пространства печи до 5×10^{-2} мБар

Таблица 2.4 – Нагрев в условиях динамического вакуума в интервале от 40 ÷ 1100°C

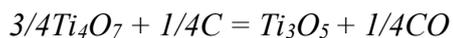
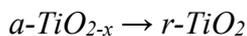
	Интервал, °C	Критические интервалы, °C			Процесс	Потеря массы, %
		Пик DSC	Кривая IC	Кривая DTG		
	40 ÷ 73	65			$TiO(OH)_{2-x}F_x \rightarrow TiO_{2-x}F_x + H_2O \uparrow$	-
1	73 ÷ 121	102			$H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O$	-
2	121 ÷ 300				$2HBO_2 \rightarrow B_2O_3 + H_2O$	
3	300 ÷ 525			525 Перегиб вниз	$B_2O_3 (тв.) \rightarrow B_2O_3 (ж.)$	
4	530 ÷ 750	600	Незначительный рост выделений CO	600 Прогиб вниз	$C_{12}H_{22}O_{11} = 12C + 11H_2O \uparrow$	
6	750 ÷ 900	840		840 Выгиб вверх	$TiO_{2-x}F_x \rightarrow a-TiO_{2-x} + xF \rightarrow r-TiO_2$	-
7	900 ÷ 1100		900 ÷ 1100 Рост выделений CO	900 ÷ 1100	$a-TiO_{2-x} \rightarrow r-TiO_2$ $a-TiO_{2-x} + C \rightarrow Ti_nO_{2n-1} + CO$ $4TiO_2 + C = Ti_4O_7 + CO$ $3/4Ti_4O_7 + 1/4C = Ti_3O_5 + 1/4CO$	

Здесь еще раз обратим внимание, что горение сахарозы в вакууме, нейтральной или восстановительной среде возможно только в присутствии катализатора, которыми могут служить соли или оксиды металлов. В данном случае в качестве катализатора горения сахара выступает, по-видимому, кислородсодержащая дисперсная масса $xB_2O_3 \cdot yH_2O$ и частицы борного ангидрида B_2O_3 .

Следующий интервал 750 ÷ 900°C с перегибом вниз на кривой DTG при 790°C соответствует удалению из решетки фтора, трансформации аморфной фазы оксида титана в кристаллическую анатазную и далее с максимальным развитием ART при 840°C:



Отличием от предыдущего температурного интервала с эндо эффектом является только знак пика на кривой DTG: при 600°C экстремум находится в минимуме, при 840°C – в максимуме. Соответственно, в момент теплового эффекта с поглощением теплоты скорость процесса горения сахарозы проходит через минимум, а развитие процесса при более высоких температурах, который с наибольшей вероятностью можно определить как анатаз-рутил трансформацию. И поскольку этот процесс развивается при более высоких температурах, чем нагрев смеси в атмосферах гелия и аргона, его завершение и параллельный процесс восстановления оксида титана при 900 ÷ 1100°C происходит с большей полнотой:



Последствия этих взаимодействий зафиксированы охлаждением образца и его РФА.

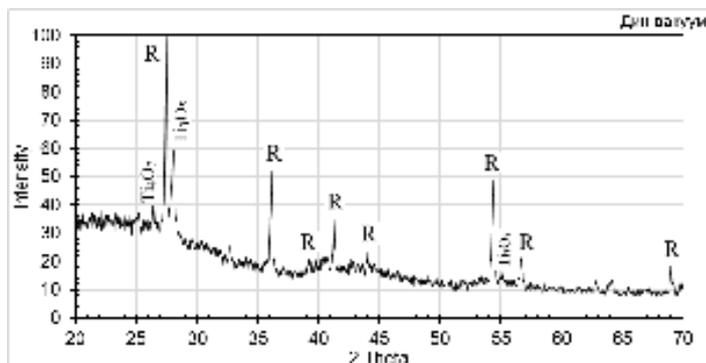


Рисунок 2.9 – РФА образцов после ТА при нагреве до 1100°C в вакууме 5×10^{-5} Бар



Рисунок 2.10 – Таблетки образца до (а) и после нагревания (б) до 1100°C в вакууме

Заметим, что всплески на кривых ИС с массами 18 (вода) и 28 (СО) после 900°C связаны с увеличением частоты измерений (с уменьшением скорости нагрева).

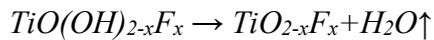
На рисунке ниже представлены микрофотографии таблетки образца до (а) и после нагревания (б) ее в интервале от 40 до 900°C со скоростью 20°C в минуту и в интервале от 900 до 1100°C со скоростью 2°C в минуту в условиях динамического вакуума (Рисунок 2.10). Из фотографий видно, что обожженный материал претерпел наибольшие изменения из всех предыдущих экспериментов. При обжиге произошло уменьшение диаметра таблетки с $5,10$ до $4,55$ мм, что одинаково с обжигом в условиях обжига в гелии марки «А», но образовалось значительно большее количество и размер образовавшихся при обжиге трещин и пор, проявилось значительно большее осветление поверхности образца.

2.1.6 Нагрев в атмосфере воздуха

Проба представляла собой черный порошок, из которого были отпрессованы таблетки диаметром $5,1$ мм и высотой $1,1\text{-}1,2$ мм, давление прессования 4 кгс/мм², масса таблеток 30 мг. Таблетки, взвешенные с точностью до $0,01$ мг, помещалась в открытый корундовый тонкостенный тигель и подвергалась комплексному термическому анализу.

Проводилось два эксперимента по термическому анализу образцов в атмосфере воздуха. На рисунке 1 представлены кривые TG, DTG, DSC и IC (ионного тока, за счет ионов с массой 18, 30 и 44), полученные при нагревании образцов в интервале от 40 до 867°C и в интервале от 40 до 1022°C со скоростью 20°C в минуту. Поскольку основные процессы и их последствия, регистрируемые приборами, совпадают для обоих экспериментов, подробное описание приводим только для ТА с полным циклом нагрева до температуры 1022°C .

На кривой TG с помощью ее производной DTG можно выделить четыре ступени потерь массы. Первая ступень потерь 0,37% массы в интервале от 68 до 98°C сопровождается эндотермическим эффектом с максимумом при 85°C и пиком на кривой IC для 18 массы, что соответствует выделению паров воды. На этом участке происходит, по-видимому, формирование сухого осадка аморфного оксида титана:

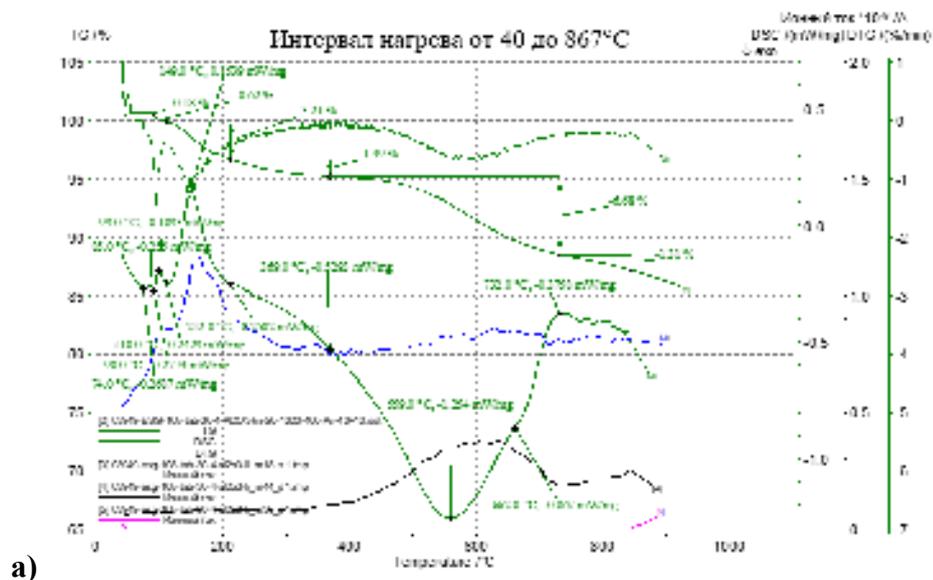


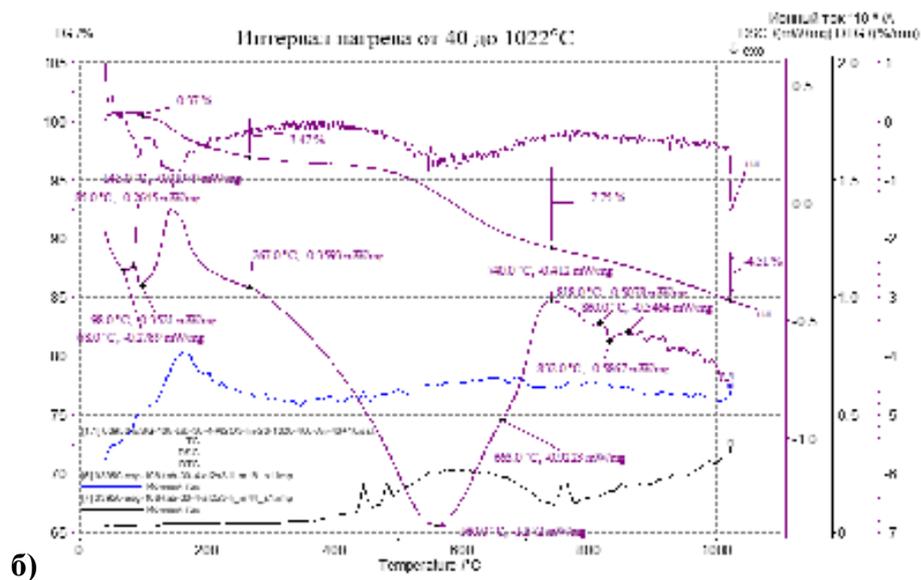
Вторая ступень в интервале от 98 до 267°C составила 3,47% потерь массы, чему на кривой DSC соответствует сильный эндотермический эффект с максимумом при 145°C, а на кривой IC - пик для 18 массы, что свидетельствует об интенсивном удалении воды из нагреваемого материала. На этом участке происходит первый этап дегидратации борной кислоты с незначительной потерей воды из реакционной смеси:

- Превращение ортоборной в метаборную кислоту $H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O\uparrow$

Два заметных эндотермических пика на кривых DSC показывают, что, несмотря на предварительные нагрев и прокаливание порошка при 500°C в течение 30 минут, в материале содержится вода в двух состояниях: адсорбированная на поверхности порошка и кристаллогидратная (химически связанная).

Причем, после прокали при 500°C вода с различным типом связи содержится, по-видимому, и в борной и титановой кислотах. На это указывает отсутствие тепловых эффектов в интервале 300-500°C, которые могли бы свидетельствовать о полимеризации, разложении и обугливание сахарозы. Очевидно, этот процесс частично произошел в течение предварительного разогрева порошков при 500°C, но вполне ожидаемо могут появиться позднее.





б)

Рисунок 2.11 – Кривые TG, DTG, DSC и IC (ионного тока, за счет ионов с массой 18, 30 и 44), полученные при нагревании образца в воздухе до 867°C (а) и до 1022°C (б) со скоростью 20°C/минуту (масштаб по кривым IC = 10 : 1)

Таблица 2.5 – Нагрев в атмосфере воздуха, в интервале от 40 ÷ 1022°C (20°C/мин)

	Интервал, °C	Критические интервалы, °C			Процесс	Потеря массы, %	
		Пик DSC	Кривая IC	Кривая DTG			
1	68 ÷ 98	85	68 ÷ 98 Рост выделения H ₂ O	98 Прогиб вниз	TiO(OH) _{2-x} F _x → TiO _{2-x} F _x +H ₂ O↑	0,37	
2	98 ÷ 267	145	98 ÷ 160 Рост выделения H ₂ O	149 Прогиб вниз	H ₃ BO ₃ → HBO ₂ +H ₂ O	3,47	
3	267 ÷ 740	-	160 ÷ 350 Снижение выделения газов H ₂ O	267 ÷ 450 Колебание	2HBO ₂ → B ₂ O ₃ + H ₂ O	7,75	
		560 экзо	350 ÷ 663 Рост выделения газов CO и H ₂ O	540 ÷ 663 Колебание 600	B ₂ O ₃ (тв.) → B ₂ O ₃ (ж.) C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ = 12C + 11H ₂ O↑		
		663 эндо		Прогиб вниз	C + O ₂ = CO ₂		
4	740 ÷ 1022	663÷818	Снижение выделения газов CO и H ₂ O	Колебание	TiO _{2-x} F _x → a-TiO _{2-x} + xF	4,51	
		818÷860	832	740 ÷ 1022 Рост выделения газов CO/CO ₂	Колебание		B ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ = 2Al ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃
		860÷910	888		Колебание		a-TiO _{2-x} → r-TiO ₂
		910÷960	923		Колебание		a-TiO _{2-x} → r-TiO ₂ 4TiO ₂ + C = Ti ₄ O ₇ + CO
		960÷1022	980		Колебание		3/4Ti ₄ O ₇ + 1/4C = Ti ₃ O ₅ + 1/4CO
					<i>Всего потери массы</i>	16,10	

При охлаждении и хранении борный ангидрид B_2O_3 легко гидролизуется с образованием борных кислот. Поэтому наблюдаемый в процессе термического анализа эндотермический пик при $145^\circ C$ в температурном интервале до $98 \div 267^\circ C$, с большой вероятностью, принадлежат продолжающимся реакциям дегидратации борной кислоты в составе реакционной смеси.

Третья ступень в интервале от 267 до $740^\circ C$ составила $7,75\%$ массы, чему на кривой DSC соответствует сильный экзотермический эффект с двумя максимумами при 560 и $663^\circ C$, а на кривых IC для 18 и 44 масс отмечается существенное увеличение уровня содержания паров воды и углекислого газа. На этом этапе происходит выгорание остатков сахара.

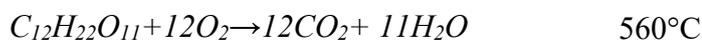
Но прежде, с переходом из предыдущего интервала, в котором метаборная кислота HBO_2 образует вязкие жидкости нестехиометрического состава $HBO_2 \rightarrow xB_2O_3 \cdot yH_2O$, в интервале $160 \div 350^\circ C$ происходит временное снижение выделение паров воды, которое связано с затухающим процессом барботирования [Sevim, F.] боратных растворов. Об этом свидетельствует колебание на кривой DTG.

- Разложение (пучение) вязких боратных растворов $x B_2O_3 \cdot y H_2O \rightarrow x B_2O_3 + y H_2O$

Но в основном на этом участке развиваются процессы плавления борного ангидрида и полимеризации сахарозы, в результате которых происходят значительные потери массы образца за счет удаления паров воды и углеродсодержащих газов. При этом в начале участка происходит плавление выделяющегося оксида бора



и позднее переход сахарозы в новое состояние – углерод. Именно этому процессу и выгоранию углерода в атмосфере воздуха принадлежат сильный экзотермический эффект с двумя пиками на кривой DSC:



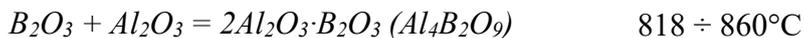
В соответствии с этими процессами на данном широком температурном участке сначала ($350 \div 600^\circ C$) происходит нарастание выделений CO/CO_2 и паров воды, а затем существенное их снижение ($600 \div 740^\circ C$). Начиная с этого момента (от температуры $663^\circ C$) выделение паров воды уменьшается до конца эксперимента.

Подобным образом ведут себя углеродсодержащие газы. После развития реакции горения сахарозы от 350 - $600^\circ C$ с пиком выделения в точке экзотермического эффекта $560^\circ C$, их содержание в системе падает до конца текущего температурного интервала $600 \div 740^\circ C$. Но в интервале от 740 до $1022^\circ C$ с потерей $4,51\%$ массы, что оставило на кривой DSC ряд незначительных тепловых эффектов, на кривой IC для 44 массы отмечалось заметное увеличение уровня содержания углекислого газа в продуктах разложения.

Волнообразная форма кривых DSC и DTG соответствует и характеризует процессы, ответственные за восстановление оксидов титана. В интервале $740 \div 818^\circ\text{C}$ начинается, по-видимому, первая трансформация аморфного оксида титана до его кристаллической анатазной модификации:



Наблюдаемый экзотермический эффект в интервале от 818 до 860°C с минимумом при 832°C с наибольшей вероятностью принадлежит взаимодействию жидкого оксида бора с материалом тигля [325, 326]:



с образованием посторонней фазы алюмобората $Al_4B_2O_9$ на границе соприкосновения. При охлаждении до комнатной температуры образец прочно приклеился к дну корундового тигля. Их разъединение привело к разрушению тигля и образца.

В этом же широком интервале $740 \div 960^\circ\text{C}$ с экзотермическим минимумом 888°C происходит, по-видимому, максимальное развитие следующей трансформации оксида титана – переходу анатаза в рутил.

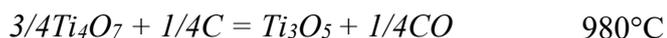


Эта трансформация ART в этом температурном интервале является решающей для успешного восстановления оксида титана IV до его низших валентных состояний. Начало этих процессов $a-TiO_{2-x} + C \rightarrow Ti_nO_{2n-1} + CO\uparrow$ на фоне продолжающейся анатаз-рутил трансформации обнаруживается возобновившимся ростом выделений углеродсодержащих газов CO/CO_2 .

В интервале $910 \div 960^\circ\text{C}$ с экзотермическим минимумом 923°C оксид титана восстанавливается до Ti_4O_7 :



А заключительный этап $960 \div 1022^\circ\text{C}$ термоанализа в воздушной атмосфере заканчивается выделением следующей фазы с максимумом развития при 980°C :



Этот процесс последовательного восстановления оксида титана анатазной модификации $a-TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5$ происходил до полного расходования сахарного углерода. Остаток анатаза трансформировался в рутильную модификацию оксида титана $a-TiO_2 \rightarrow r-TiO_2$. Результаты последовательных процессов за весь период нагрева представлены на рентгенограмме.

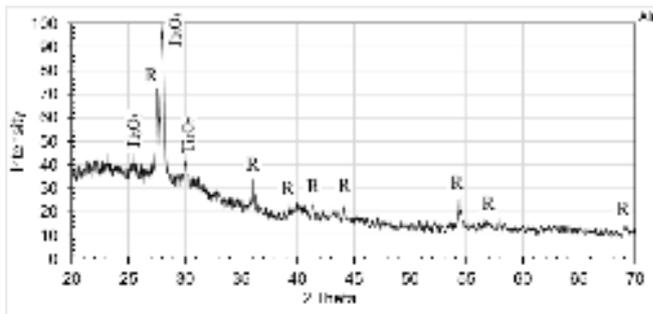


Рисунок 2.12 – РФА образцов после ТА при нагреве до 1022°C в атмосфере воздуха (усадка 13,7%).

При нагреве до 1022°C – с 5,10 до 4,50 мм (усадка 11,8%).

На рисунках ниже представлены микрофотографии таблетки образца до и после нагревания ее в интервале от 40 до 867°C и 1022°C со скоростью 20°C в минуту (Рисунок 2.13 и Рисунок 2.14). Из фотографий видно, что таблетка после нагрева уменьшилась в размере диаметра: При нагреве до 867°C – с 5,10 до 4,40 мм



Рисунок 2.13 – Микрофотографии таблетки образца 108 до (а) и после нагревания (б) ее в интервале от 40 до 867°C со скоростью 20°C в минуту

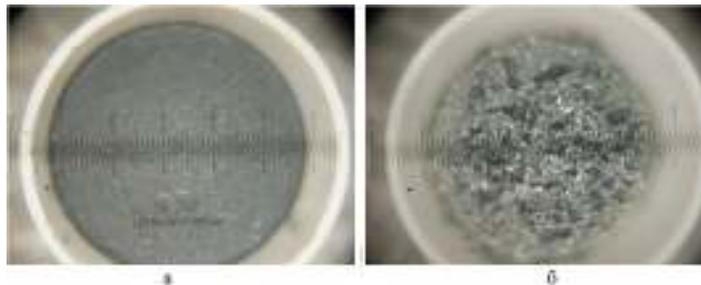


Рисунок 2.14 – Микрофотографии таблетки образца 108 до (а) и после нагревания (б) ее в интервале от 40 до 1022°C со скоростью 20°C в минуту.

Изменился цвет образцов, появились белые зерна на поверхности, появились трещины и поры. Причем, доля пор и пустот в твердой фазе образца, нагретого до 1022°C заметно выше, чем при нагреве до 867°C, а оставшийся материал стал значительно светлее, хотя доля «белых зерен» не выросла.

2.1.7 Обсуждение результатов термического анализа

Основные процессы во всех экспериментах и их последствия, регистрируемые приборами, совпадают. Но присутствуют некоторые различия на всех этапах, связанные с условиями разогрева реакционной смеси. В этой связи для обобщения результатов ТА будет полезным представить сравнительное описание основных этапов нагрева в табличной форме.

Таблица 2.6 – Динамика процессов дегидратации и восстановления реакционной смеси $TiO_2 - B_2O_3 - C$ в процессе термического анализа

Текущие процессы	Температурные интервалы/пики тепловых эффектов, °C						
	Гелий	Аргон	Вакуум	Воздух			
$TiO(OH)_{2-x}F_x \cdot 2H_2O \rightarrow TiO(OH)_{2-x}F_x + 2H_2O \uparrow$	65÷127 104	4,1					
$TiO(OH)_{2-x}F_x \rightarrow TiO_{2-x}F_x + H_2O \uparrow$	65÷127 113						
$H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O$	127÷200 152	6,7	85÷312 165	1,8	40 ÷ 73 65	98 ÷ 98 85	0,4
$2HBO_2 \rightarrow B_2O_3 + H_2O$	127÷200 164						
$B_2O_3 (тв.) \rightarrow B_2O_3 (ж.)$	300 ÷ 565	6,7	312÷470 470÷530	0,3	121÷300	98 ÷ 267 145	3,5
$C_{12}H_{22}O_{11} = 12C + 11H_2O \uparrow$	450 ÷ 700 689						
$C + O_2 = CO_2$	-	6,8	470÷650 550 – 650		530 ÷ 750 600	350 ÷ 600 350 ÷ 740	7,7
$TiO_{2-x}F_x \rightarrow a-TiO_{2-x} + xF$	710 ÷ 820						
$B_2O_3 + Al_2O_3 = 2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$	-	6,8	650÷850 700	7,3	750 ÷ 900	740 ÷ 818 800	4,5
$a-TiO_{2-x} \rightarrow r-TiO_2$	710 ÷ 820 771						
$4TiO_2 + C = Ti_4O_7 + CO$	820÷1100	6,8	850÷1000 1000÷1100		900÷1100 900÷1100	818 ÷ 860 832	4,5
$3/4Ti_4O_7 + 1/4C = Ti_3O_5 + 1/4CO$	820÷1100						
<i>Потери массы исходных образцов, %</i>	17, 6		9,4		-		16, 1

Прежде всего обратим внимание, что основной причиной потерь массы и эндотермические пики в температурном интервале до 300°C принадлежат реакциям дегидратации слабосвязанной воды борной и титановой кислот в составе реакционной смеси.

Это подтверждает существующие литературные данные и не является сюрпризом, поскольку все компоненты смеси изначально содержат химически связанную воду, а приготовление смеси производится растворным методом. С другой стороны, очевидно, что в течение предварительного разогрева исходных порошков смеси до 500°C в течение 30 минут, процессы удаления воды и полимеризации компонентов реакционной смеси происходили только частично. Кроме того, при охлаждении и ожидании анализа борный ангидрид B_2O_3 легко гидролизуется с образованием борных кислот. Оксид титана в различной степени обезвоживания $TiO(OH)_{2-x}$ также обладает высокой гигроскопичностью.

Потери массы происходят также в процессах полимеризации сахарозы в течение ее пиролиза с образованием углеродсодержащих газов и перехода в новое качество – углерод.

Кроме того, фазовые переходы оксида титана из его аморфной формы в кристаллические анатазную и рутильную также меняют общую массу смеси. И наконец, существенные потери массы происходят в процессах последовательного восстановления оксидов титана с выделением углеродсодержащих газов.

По окончании дегидратации оксидов титана и бора, плавление борного ангидрида B_2O_3 (*тв.*) \rightarrow B_2O_3 (*ж.*) происходит без акцентирования процесса заметным тепловым эффектом в температурном интервале $300\div 600^\circ\text{C}$. В этом же интервале начинается дегидратация и пиролиз сахарозы с окончанием при более высоких температурах $650\div 740^\circ\text{C}$. При этом максимальное развитие процесса пиролиза в ряду $He > Ar > Вакуум > Воздух$ сдвигается от 690 до 560°C , т.е. в атмосфере воздуха интенсивный период трансформации в углерод происходит при более низких температурах. Возможно, это связано с участием в процессе кислорода атмосферы, поскольку сопровождающий его экзотермический эффект имеет наибольшие параметры по протяженности $267\div 740^\circ\text{C}$ и величине $-675,6$ Дж/г. Фактически, процессы полимеризации/пиролиза сахарозы в компактном образце являются превалирующими в этот период и в первом приближении могут быть аналогом карбонизации связующего пека в составе углеграфитовых блоков.

Первый фазовый переход аморфного оксида титана к кристаллической анатазной форме $TiO_{2-x}F_x \rightarrow a-TiO_{2-x}$ не зависит от атмосферы в системе и происходит в основном при $700\div 850^\circ\text{C}$. Но самым замечательным является то, что эта анатазная форма оксида титана обнаруживает повышение стабильности в ряду атмосфер $He < Ar < Вакуум < Воздух$. В этом ряду максимальное развитие второго фазового перехода $a-TiO_{2-x} \rightarrow r-TiO_2$ сдвигается от 770°C до 890°C и продолжается более длительный период (см. табл. 3). Это означает, что наиболее предпочтительные условия для последовательного восстановления модифицированных оксидов титана в ряду $TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO \rightarrow TiC$ реализуются при ведении процесса в атмосфере воздуха.

Подтверждением тому являются результаты рентгенофазового анализа образцов $TiO_2-B_2O_3-C$ после термического анализа в различных атмосферах (Рисунок 2.15). В каждом из экспериментов условия ТА давали возможность реализации режимов нагрева, в которых фазообразование в процессе карботермического восстановления заканчивалось в ряду $a-TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Rutile$. Поэтому глубину или степень превращения условно оценивали по соотношению интенсивности пиков двух последних фаз – оксида Ti_3O_5 и рутила (*R*).

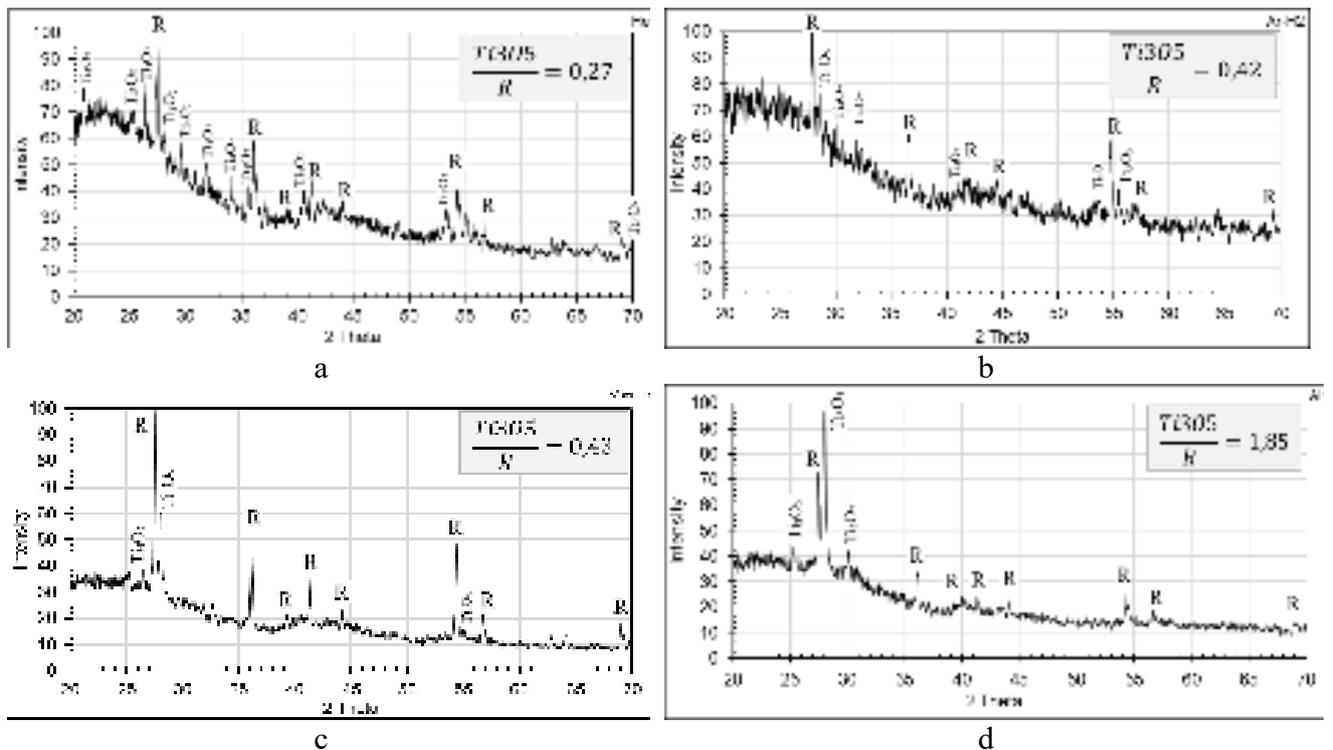
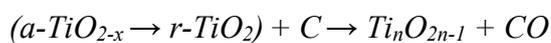


Рисунок 2.15 – Результаты РФА и степень восстановления оксида титана

a – гелий, нагрев до 1100°C; b – аргон, нагрев до 1100°C;

с – вакуум, нагрев до 1100°C; d – воздух, нагрев до 1022°C

В соответствии со степенью превращения Ti_3O_5/R (Рисунок 2.15) полнота восстановления оксида титана в атмосфере аргона и динамическом вакууме возрастает в 1,5 раза, и более чем в 4 раза – в атмосфере воздуха (относительно атмосферы гелия). Другими словами, существенное превращение реализовано в результате нагрева исходной смеси в атмосфере воздуха в условиях взаимодействия пиролизного углерода с оксидом титана в период его наибольшей реакционной способности – перекристаллизации анатазной модификации в рутильную фазу в наиболее поздний и длительный температурный период:



Наоборот, температурный интервал ART процесса в гелии находится в низких пределах 710-820°C и не достаточен для стимулирования последовательного восстановления $a-TiO_2 \rightarrow Ti_nO_{2n-1}$. Поэтому восстановление оксида титана начинается и частично происходит после ART при более высоких температурах 970-1100°C, которые создают термодинамические условия восстановления рутильной фазы $r-TiO_2$ до Ti_4O_7 .

С другой стороны, полученные результаты связаны не только с температурным периодом течения ART процесса, но и с дефицитом времени на восстановление оксида титана и, тем более, для дальнейшего взаимодействия титан- и борсодержащих компонентов до образования TiB_2 . В таблице ниже произведен расчет периода нахождения образцов в зоне вероятного течения

реакций восстановления от 900°C до температуры максимального нагрева с учетом нагрева и охлаждения:

Атмосфера	Скорость нагрева/охлаждения, град/минуту	Температурный интервал, °С	Период выдержки, нагрев + охлаждение мин.	$\frac{Ti_3O_5}{R}$, доли
Гелий	20	900-1100	10 + 10 = 20	0,27
Аргон + 2% H ₂	20	900-1100	10 + 10 = 20	0,42
Вакуум (дин.)	2 / 20	900-1100	100 + 10 = 110	0,43
Воздух	20	900-1022	6 + 6 = 12	1,85

Очевидно, что периода взаимодействия от 12 до 110 минут недостаточно для осуществления карботермических процессов восстановления оксидов. Тем не менее, за наименьший период нахождения в зоне восстановительных процессов в атмосфере воздуха происходит появление наибольшего количества фаз Ti_4O_7 и Ti_3O_5 . Образование рутильной фазы происходит при недостатке углерода и/или продолжительности взаимодействия. Полученные результаты еще раз подчеркивают преимущество ведения процесса восстановления оксидов титана при температурах ниже 1000°C в период фазовой *ART* трансформации.

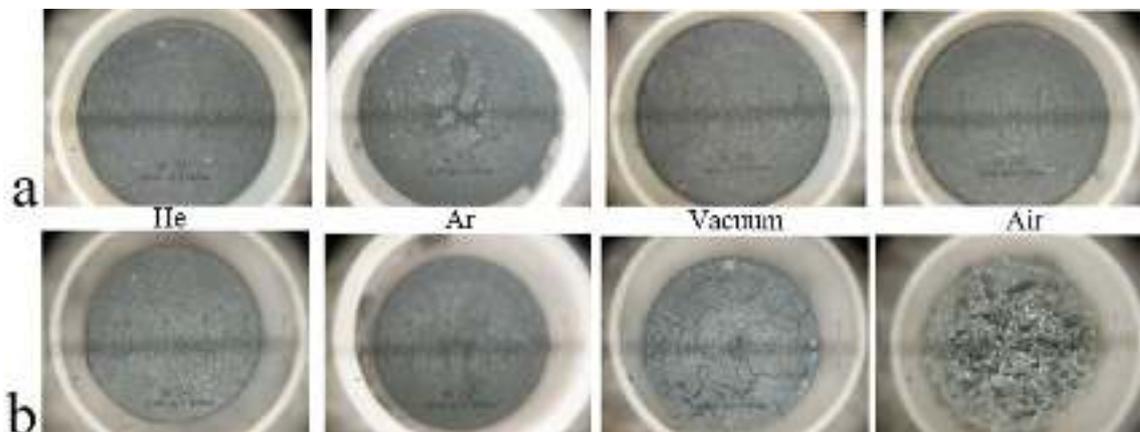


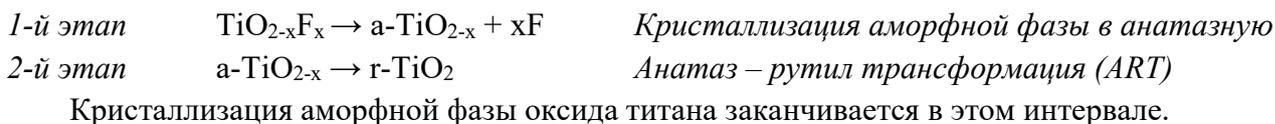
Рисунок 2.16 – Микрофотографии образцов до (а) и после (б) термического анализа. Об этом свидетельствует также внешний вид таблеток спрессованной реакционной смеси. Наибольшее изменение цвета, растрескивание и образование пор произошли с образцом после ТА в атмосфере воздуха.

2.1.8 Выводы по разделу 2.1:

1. По результатам термического анализа образцов исходного реакционного состава в различных атмосферных условиях установлены температурные интервалы процессов дегидратации и трансформации компонентов смеси:

- Плавление борного ангидрида B_2O_3 (тв.) \rightarrow B_2O_3 (ж.) происходит в температурном интервале 300÷600°C без заметных тепловых эффектов.

- Пиролиз сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11} = 12C + 11H_2O\uparrow$ является преобладающим процессом в широком температурном интервале $350\div 740^\circ\text{C}$.
- Два этапа трансформации оксида титана происходят в интервале $650\div 960^\circ\text{C}$:



2. Анатазная форма оксида титана $a-TiO_2$ в составе реакционной смеси $TiO_2 - B_2O_3 - C$ повышает свою стабильность в ряду атмосфер $He < Ar < Вакуум < Воздух$ с максимальным развитием *ART* (максимумы экзо эффектов) в этом ряду при температурах $770 < 820 < 840 < 890^\circ\text{C}$.
3. В атмосферах гелия, аргона и в вакууме *ART* происходит в температурном интервале $710\div 900^\circ\text{C}$, недостаточном для восстановления оксида титана в обоих кристаллических формах.
4. В атмосфере воздуха *ART* достигает максимального развития при 890°C с проявлением небольшого экзотермического эффекта и продолжается до 960°C параллельно с процессом восстановления оксида титана по схеме:



Появление фаз Ti_4O_7 и Ti_3O_5 происходит за чрезвычайно короткий период 12 минут.

5. Установленные закономерности и особенности развития процессов дегидратации и трансформации компонентов смеси $TiO_2 - B_2O_3 - C$ необходимо учитывать и использовать в обеспечении низкотемпературного синтеза диборида титана.

2.2 Подготовка TiO_2 к низкотемпературному синтезу TiB_2

Настоящие исследования особенностей и перспектив синтеза тугоплавких соединений в системе $Ti-B-O-C$ предприняты для снятия экономических ограничений широкого применения боридов, оксидов и оксикарбидов титана в металлургической промышленности. Предполагается, что использование доступных и дешевых исходных компонентов для синтеза карбидов, оксикарбидов и боридов титана в низкотемпературных условиях до 1100°C на простом стандартном оборудовании позволит значительно снизить стоимость этих порошков до уровня коммерческого использования. Такими соединениями являются оксиды титана и бора в гидратированной форме метатитановой ($H_2TiO_3 = TiO_2 \cdot H_2O$) и борной ($H_3BO_3 = 1/2B_2O_3 \cdot 3/2H_2O$) кислот, позволяющих применять «мокрые» или растворные методы смешивания реагентов для увеличения реакционной поверхности, в частности золь-гель технологии.

2.2.1 Постановка задачи и обоснование метода синтеза

Осуществлять синтез на промышленной основе дает возможность карботермическое восстановление TiO_2 и B_2O_3 при использовании наиболее активных форм углерода в виде различных типов саж или сахарозы. Но и в этом случае реакции карботермического восстановления с участием трех исходных реагентов при $1030\div 1070^\circ\text{C}$ имеют эндотермический

характер, что требует значительных энергетических затрат для активирования синтеза диборида титана:



По данным [198], реакция (2.3) при атмосферном давлении становится термодинамически возможной ($\Delta G_R < 0$) только при 1327°C и при 1027°C, если снизить давление в системе в 100 раз. К тому же на практике существует необходимость увеличения энергетических затрат на 25-30% относительно термодинамически обоснованных. Создание таких условий значительно увеличивает стоимость синтезируемых порошков. И именно это стимулирует поиск альтернативных способов снижения энергетического барьера рассматриваемых реакций.

Преодолеть эти ограничения предполагается использованием известной особенности твердых тел, уникальность которой заключается в том, что их активность (реакционная способность) определяется не только химическим и фазовым составом, но и состоянием кристаллической решетки при акте взаимодействия. В общем случае это состояние на атомном уровне обуславливается способом приготовления и обработки реагента, фазовыми перестроениями или наличием в кристалле различных видов дефектов. При переходе из одного фазового состояния в другое, в данном случае анатаза в рутил $\alpha-TiO_2 \rightarrow r-TiO_2$, происходит перестройка порядка кристаллической решетки, увеличивается подвижность ее составных частей и, таким образом, стимулируется реакционная способность оксида титана. Но *анатаз-рутил трансформация (ART)* происходит в интервале температур 600÷800°C [129], энергетики которых недостаточно для карбоборидтитанового фазообразования в системе $TiO_2-B_2O_3-C$.

С термодинамической точки зрения мерой интегральной активности твердой фазы является избыток энергии Гиббса ($\Delta G_T^{изб}$) по отношению к фазе тождественного состава, находящейся в нормальном состоянии. Для анатаза и рутила $\Delta G_T^{изб} > 0$ во всем интервале температур и при 1000°C составляет всего +2,3 кДж/моль [132]. С одной стороны, это определяет метастабильность анатаза $\alpha-TiO_2$, а с другой, учитывая малую величину $\Delta G_T^{изб}$, позволяет другим факторам, включая размер частиц и примесное содержание, потенциально существенно изменять относительную устойчивость анатаза и рутила. Наноразмерный анатаз является стабильной фазой TiO_2 в случае его низкой поверхностной энергии (в сравнении с таковой у рутила) при относительно невысоких температурах и давлениях только до крупности частиц 14 нм. С ростом зерна или агломерацией частиц при нагревании анатаз становится нестабильным и трансформируется в рутил. Поэтому более надежным способом стабилизировать анатаз является внесение в его решетку примесных элементов. В частности, допированием метастабильного анатаза фтором в определенных условиях можно снизить $\Delta G_T^{изб}$ примерно до -58,0 кДж/моль [129] и, тем самым, повысить стабильность анатаза с 600÷700°C до 1000÷1050°C [163]. А это уже температурный и энергетический интервал, в котором возможны карботермическое

восстановление диоксида титана и, вероятно, при участии борсодержащих компонентов – реакция синтеза TiB_2 .

Стабилизирующий анатазную форму, или, другими словами, ингибирующий *ART* эффект допирования фтором объясняется тем, что энергия его связи с титаном (IV) выше, чем других доступных анионов и катионов, т.е. способность к комплексообразованию возрастает в ряду $NO_3^{2-} < Cl^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < F^- < F^-$ и $Al^{3+} < Fe^{3+} < Si^{4+} < F^-$. Эта особенность связана со сложным механизмом сорбции F^- -ионов оксидом титана, сочетающем в себе вклад электростатического фактора, водородной связи и, что особенно важно, специфической сорбции, когда между лигандом (F^- -ионом) и металлом отсутствует гидратная оболочка аниона и характеризуется наличием прочной ковалентной связи. Это означает невозможность вытеснения F^- -ионов другими сорбируемыми ионами с поверхности оксида титана, тогда как обратное возможно. Поэтому допирование анатаза фторид-ионами наиболее приемлемо. Кроме того, исключается загрязнение исходных компонентов и продуктов синтеза.

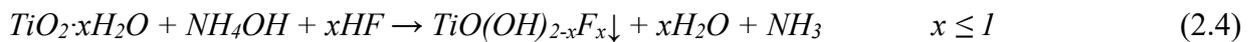
Таким образом, сдвиг температурного интервала фазовой трансформации $a-TiO_2 \rightarrow r-TiO_2$ с $600 \div 700^\circ C$ в область $1000 \div 1050^\circ C$ позволяет предполагать карботермический синтез диборида титана. При этом инициирование и развитие этого эндотермического процесса до полного расходования исходных продуктов требует не только достаточной тепловой энергии, но и кинетического стимулирования реакции. В данном случае, для сдвига равновесия $a-TiO_2 + B_2O_3 + 5C \rightarrow TiB_2 + 5CO \uparrow$ вправо требуется интенсивное удаление из зоны реакции большого количества газов $CO \uparrow$ с помощью продувки аргоном или создания динамического разрежения. Но аргоновая атмосфера (в соответствии с литобзором), также, как и восстановительная, стимулирует анатаз-рутил трансформацию и вызывает преждевременную стабилизацию оксида титана. Наоборот, воздушная атмосфера позволяет замедлить фазовый переход $a-TiO_2 \rightarrow r-TiO_2$ при разогреве до $1000^\circ C$. Поэтому наиболее предпочтительным порядком синтеза является разогрев реакционной смеси до $1000^\circ C$ в воздушной атмосфере, а затем вакуумирование реакционного пространства в течение выдержки при температурах синтеза $1000 \div 1050^\circ C$ с последующей заменой разреженной атмосферы на аргон для увеличения выхода годного продукта и предотвращения окисления мелкодисперсного TiB_2 .

В этой связи и прежде всего, необходимо уточнить температурные интервалы *ART* не модифицированного оксида титана и установить их для TiO_2 с измененным энергетическим состоянием в различных атмосферных условиях. В реализации процесса стабилизации исходного оксида титана и активирование его в энергетических условиях фазообразования и состоит подготовка аморфного TiO_2 к низкотемпературному синтезу.

2.2.2 Эксперимент

Для определения интервалов ART не модифицированного и допированного оксида титана использовали химически чистый порошок метатитановой кислоты H_2TiO_3 . Процесс её модифицирования (допирования) фтор-ионом проводили с использованием гидролиза по методу влажного пропитывания следующим образом.

В 50 мл дистиллированной воды при перемешивании (электромагнитная мешалка) вводили фторид-ионы в виде HF в количестве $F/TiO_2=1,2$ (массовая доля) и осуществляют регулировку кислотности раствора добавкой гидроксида аммония NH_4OH до $pH=2\div 3$. После охлаждения до $20^\circ C$ в раствор в виде порошка вводили метатитановую кислоту H_2TiO_3 в количестве 2,0 моль/л (в пересчете на TiO_2), раствор белого цвета перемешивали в течение 0,5 часа. Изменение pH раствора до $7\div 7,5$ свидетельствовал об образовании гелеобразного осадка модифицированной фтором метатитановой кислоты $TiO(OH)_{2-x}F_x$:



Гелеобразный осадок $TiO(OH)_{2-x}F_x$ высушивали на воздухе и в шкафу при температуре $80^\circ C$. После сушки фиксированные количества порошка нагревали в водоохлаждаемой ячейке (Рисунок 2.17) до температур 800, 900, 950, 1000, 1050 и $1100^\circ C$ в атмосфере воздуха, аргона или вакуума с выдержкой при каждой температуре 20-25 минут. После охлаждения ячейки образцы извлекались и направлялись на РФА для анализа на фазовый состав оксида титана.

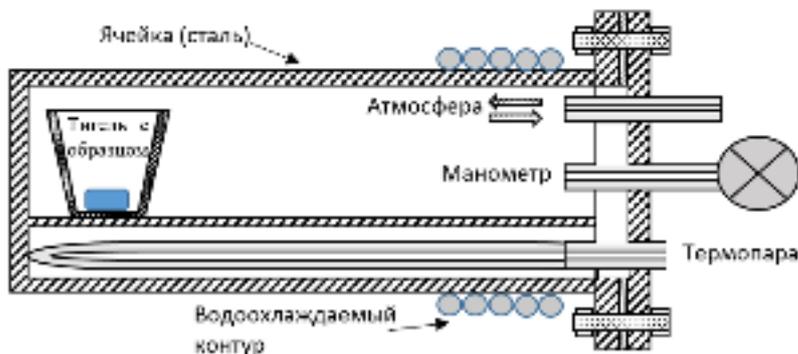


Рисунок 2.17 – Схема реакционной ячейки и установка в сборе

Для определения количества рутильной фазы в образце (X_R) применялось уравнение Spurr и Myers [165]:

$$X_R = (1 + 0,8 \cdot I_A/I_R)^{-1} \quad (2.5)$$

в котором использует соотношение интенсивностей пика анатаза (101) I_A при $2\theta = 25,176^\circ$ к пику рутила (110) I_R при $2\theta = 27,355^\circ$.

2.2.3 Результаты эксперимента и их обсуждение

Трансформация не модифицированного анатаза в рутил начинается в интервале $600\div 700^\circ\text{C}$ (Рисунок 2.18). Причем, количество рутильной фазы на воздухе и в вакууме уже в этом температурном интервале возрастает до 16,7% и 29,1% соответственно.

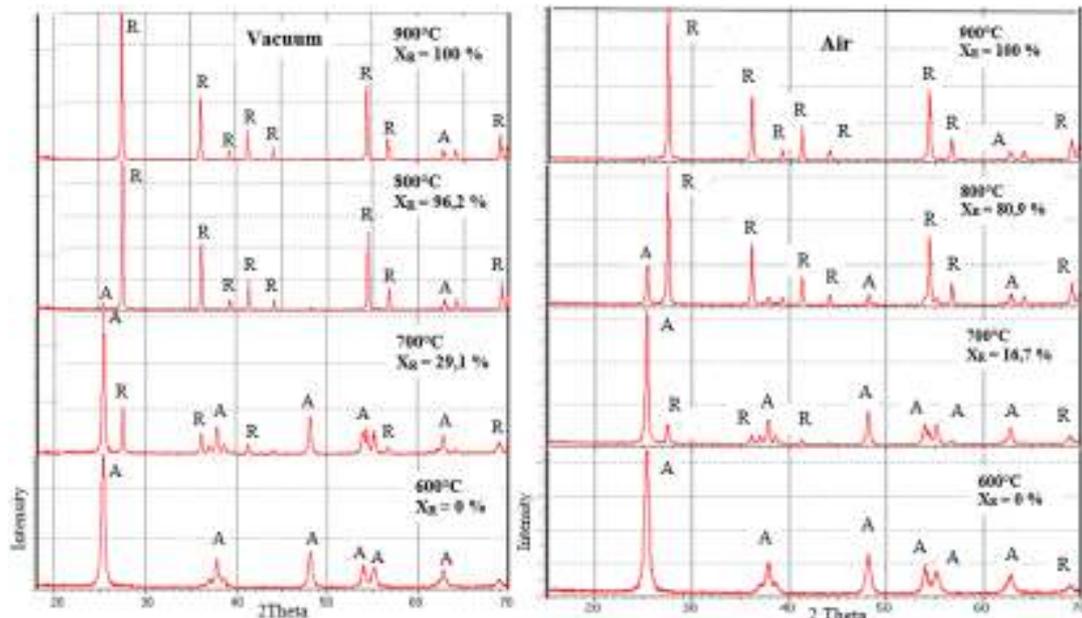


Рисунок 2.18 – Результаты РФА образцов H_2TiO_3 после разогрева от 20°C до $600\div 900^\circ\text{C}$ в вакууме (слева) и в воздухе (справа)

При дальнейшем нагреве от 700 до 800°C анатаз-рутил трансформация TiO_2 в вакууме и на воздухе практически заканчивается. То есть, *ART* происходит с большой скоростью и при низких температурах, что создает неблагоприятные условия для восстановления оксидов титана с различными степенями окисления.

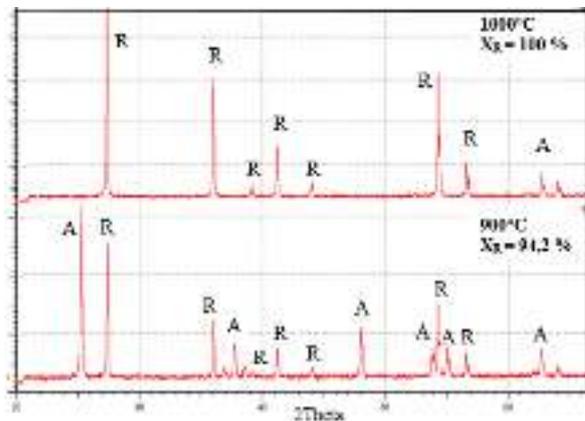


Рисунок 2.19 – Результаты РФА образцов H_2TiO_3 после разогрева от 20°C до $900\div 1000^\circ\text{C}$ в аргоне

В инертной аргоновой атмосфере окончание *ART* оксида титана происходит позднее в интервале $900\div 1000^\circ\text{C}$ (Рисунок 2.19), но уже при 900°C количество *r-TiO₂* составляет более 94%. И это означает, что реконструкция кристаллической решетки, т.е. активирование состояния не модифицированного оксида титана для восстановления, происходит в основном при $700\div 800^\circ\text{C}$ во всех атмосферных условиях. Причем, при прочих равных условиях, скорость *ART* не допированного TiO_2 в разных атмосферах можно расположить в порядке убывания в следующий ряд – *Вакуум* > *Воздух* > *Аргон*.

Противоположные результаты по динамике фазового перехода $a\text{-TiO}_2 \rightarrow r\text{-TiO}_2$ были получены для допированного оксида титана (Рисунок 2.20). При 800°C количество рутильной $r\text{-TiO}_2$ фазы наименьшее при нагреве и выдержке в атмосфере воздуха. Причем, если трансформация $a\text{-TiO}_2 \rightarrow r\text{-TiO}_2$ в воздухе и вакууме сопоставима и составляет 11,6% и 18% соответственно, то в аргоновой атмосфере ART полностью заканчивается.

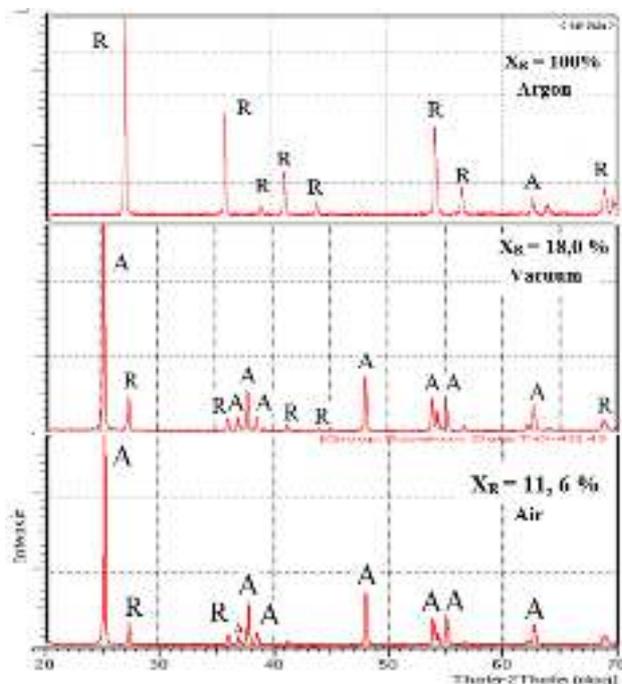


Рисунок 2.20 – РФА образцов $H_2TiO_3 + F$ после разогрева от 20°C до 800°C

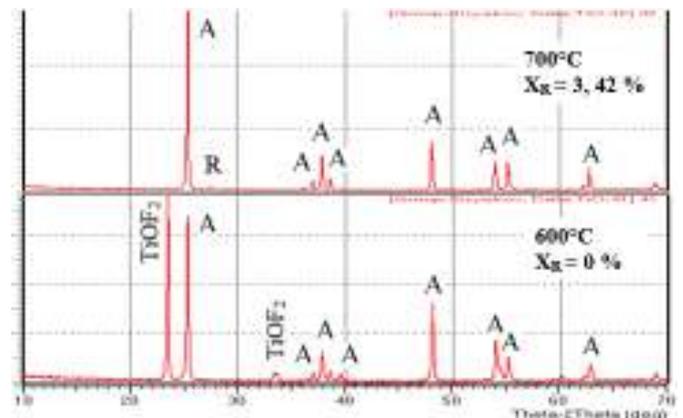


Рисунок 2.21 – РФА образцов $H_2TiO_3 + F$ после разогрева от 20°C до $600\div 700^\circ\text{C}$ на воздухе

Представленные данные позволяют квалифицировать активность различных атмосферных условий в процессе ART допированного фтором TiO_2 в следующем порядке:

$$\text{Аргон} > \text{Вакуум} > \text{Воздух} \quad (2.6)$$

В этом случае аргон можно считать активатором фазового перехода анатаза в рутил, а воздух замедляет этот процесс.

С разогревом аморфной допированной смеси в атмосфере воздуха при $300\div 400^\circ\text{C}$ в период кристаллизации анатаза из осадка происходит удаление воды



Фаза $TiOF_2$ остается стабильной при нагреве вплоть до температуры 600°C , при которой ART оксида титана еще не происходит (Рисунок 2.21).

Не стехиометрические фазы $TiO_{2-x}F_x$ (при $x \neq 2$) не идентифицируются РФА, но, по-видимому, определяются как анатаз $a\text{-TiO}_{2-x}$. Поэтому процесс анатаз-рутил трансформации допированного фтором TiO_2 схематично более точно представлять, как



И если этот процесс в воздушной атмосфере начинается при 700°C ($X_R = 3,42\%$) и развивается к 1000°C только до 31% рутильной фазы (Рисунок 2.22), то в вакууме в этом температурном интервале ART интенсифицируется, и метастабильная фаза полностью переходит в рутил $r\text{-TiO}_2$.

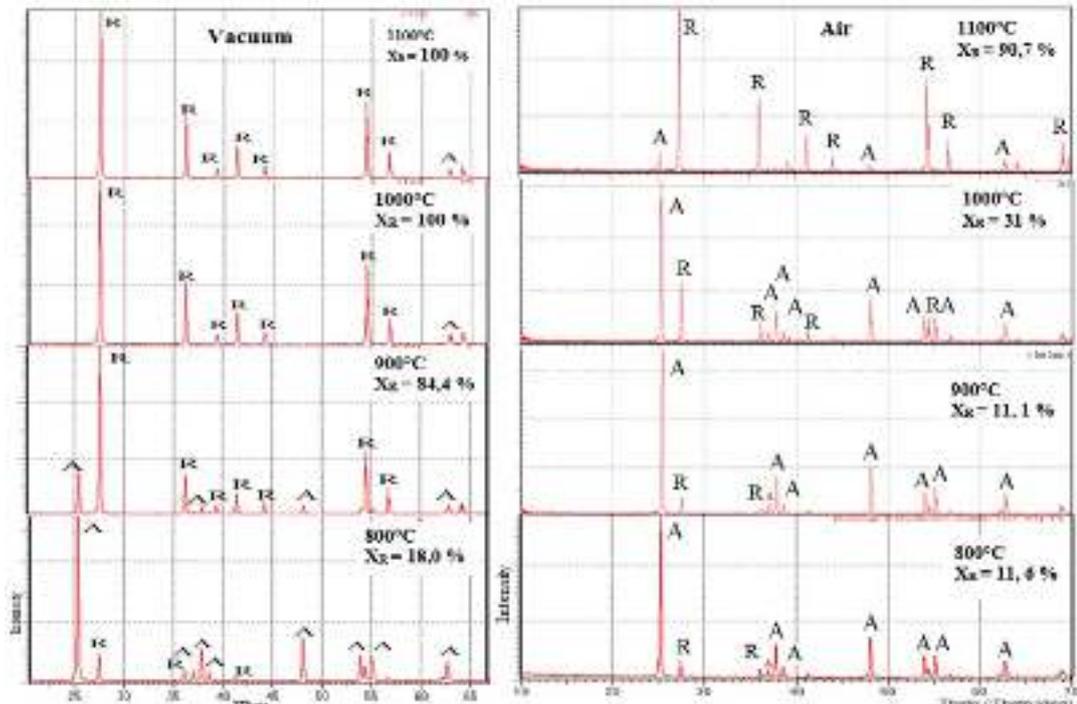


Рисунок 2.22 – Результаты РФА образцов $H_2TiO_3 + F$ после разогрева от 20°C до $800 \div 1100^{\circ}\text{C}$ в вакууме (слева) и в воздухе (справа)

На графике ниже аккумулярованы результаты исследований ART оксида титана (Рисунок 2.23). Каждая из полученных точек отражает количество рутильной фазы после нагрева и выдержки образцов не модифицированных (TiO_2) и допированных ($TiOF$) при фиксированной температуре в течение 15 минут.

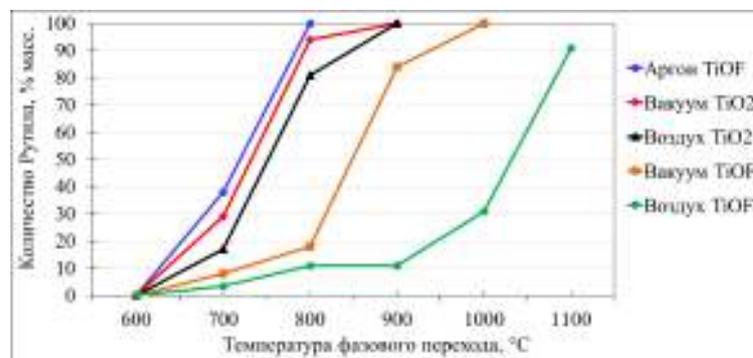


Рисунок 2.23 – Динамика рутилизации оксида титана

На основе этих данных можно заключить, что для торможения $a\text{-TiO}_2 \rightarrow r\text{-TiO}_2$ трансформации и создания условий наибольшего выхода реакций синтеза, разогрев допированного фтором аморфного TiO_2 в смеси с восстановителями до температур $800 \div 1000^{\circ}\text{C}$ необходимо производить в воздушной атмосфере, а точнее – в присутствии кислорода с определенным парциальным

давлением. Предполагается, что в этом интервале температур активированный оксид титана будет последовательно восстанавливаться углеродом до карбида титана по схеме $TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO \rightarrow TiC$. Свежеобразованные активные центры оксикарбидов (TiO и TiC), а также избыточный активированный $\alpha-TiO_{2-x}$, термодинамически являются лучшими стартовыми фазами для взаимодействия с углерод- и борсодержащими компонентами реакционной смеси $TiO_2-B_2O_3-C$ в температурном интервале $1000 \div 1100^\circ C$ с последующим образованием оксикарбоборидных фаз титана.

2.2.4 Выводы по разделу 2.2

1. Обоснована и реализована золь-гель технология подготовки (допирования) TiO_2 по схеме: $TiO_2 \cdot xH_2O \rightarrow TiO(OH)_{2-x}F_x \rightarrow TiO_{2-x}F_x \rightarrow \alpha-TiO_{2-x}F_x$

2. Установлено, что анатаз-рутил трансформация (ART) не модифицированного TiO_2 происходит в основном при $700 \div 800^\circ C$ во всех атмосферных условиях.

Активность атмосферных условий в порядке убывания воздействия на процесс ART не допированного TiO_2 можно расположить в следующем порядке: Вакуум > Воздух > Аргон.

3. Установлено, что анатаз-рутил трансформация (ART) модифицированного фтором TiO_2 в основном происходит:

- В аргоне при $600 \div 800^\circ C$ (заканчивается при $800^\circ C$)
- В вакууме при $800 \div 900^\circ C$ (заканчивается при $1000^\circ C$)
- На воздухе при $800 \div 1100^\circ C$ (заканчивается выше $1100^\circ C$)
- Активность атмосферных условий в порядке убывания воздействия на процесс ART допированного фтором TiO_2 можно расположить в следующем порядке: Аргон > Вакуум > Воздух.

4. Для организации полного карботермического восстановления, стабилизированной фтором анатазной фазы, по схеме $\alpha-TiO_{2-x} \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO \rightarrow TiC$ до $1000^\circ C$ необходимо осуществлять поддержку её активного ART состояния в кислородсодержащей атмосфере.

5. Дальнейшее восстановление оксикарбидной фазы $TiO - TiC$ до конечного продукта TiB_2 необходимо осуществлять в интервале температур $1000 \div 1100^\circ C$ в атмосфере динамического вакуума и/или аргона.

2.3 Карботермический синтез диборида титана

После допирования исходного аморфного оксида титана по схеме (2.4) в его гелеобразный раствор $TiO(OH)_{2-x}F_x$ последовательно при постоянном перемешивании добавляли остальные компоненты реакционной смеси: борную кислоту и углерод в виде сахарозы до мольного соотношения $TiO_2 : B_2O_3 : C$ от стехиометрического 1:1:5 до избыточного 1:10:17. Готовая смесь сушилась при комнатной температуре, затем – при $80-90^\circ C$ в сушильном шкафу. Полученный

агломерированный композит $TiO_2-B_2O_3-C$ нагревался в водоохлаждаемой герметичной ячейке с возможностью регулировки газовой среды (Рисунок 2.17).

Для поддержания оксида титана в активном состоянии разогрев до $800 \div 1000^\circ C$ производили в воздушной атмосфере. По достижении температуры $800 \div 1000^\circ C$ в системе устанавливали динамический вакуум для удаления выделяющихся газов. После нагрева до температуры выдержки системы при $1030 \div 1070^\circ C$ в течение 3-4 часов устанавливался вакуум около 1-3 кПа. В некоторых случаях завершение эксперимента производили в атмосфере аргона.

По окончании выдержки при фиксированной температуре и завершении низкотемпературного синтеза, реакционную ячейку охлаждали до комнатной температуры с последующим демонтажем. Образцы извлекались из реакционной зоны, взвешивались и направлялись на рентгенофазовый анализ РФА (излучение CuK_α).

2.3.1 Результаты эксперимента и их обсуждение

Прежде всего необходимо убедиться в возможности восстановления допированного оксида титана углеродом и определить порядок и глубину фазообразования при нагреве реакционной смеси до $1070^\circ C$. Для этой цели растворным способом готовились композиции с мольным соотношением $\alpha-TiO_{2-x}F_x : C = 1:13$. После сушки черный агломерат выдерживали 4 часа при $1050^\circ C$ в смешанной атмосфере аргона с газообразными продуктами реакций восстановления. Периодически производился сброс избыточного давления.

Как следует из представленных данных РФА продуктов синтеза, процессы восстановления допированного фтором оксида титана находятся в полном соответствии с установленным механизмом по результатам термического анализа (раздел 2.1):

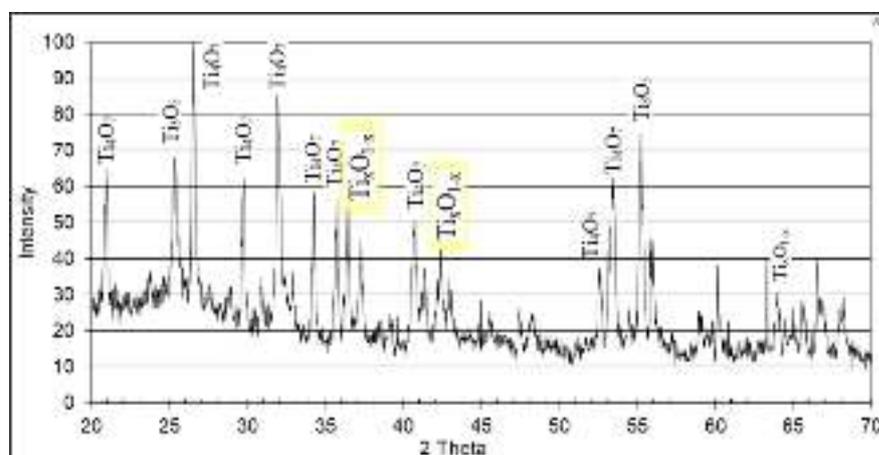
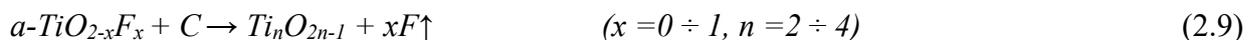


Рисунок 2.24 – Результаты РФА образцов $1TiO_2 : 13C$ после выдержки в течение 2 часов при $1050^\circ C$ в атмосфере газообразных продуктов реакций восстановления

К такому же результату приводит разогрев и выдержка в течение 1 часа в атмосферах аргона и вакуума при 1050°C смеси $1TiO_2-2B_2O_3-10C$ (здесь и далее указывается мольное соотношение исходных компонентов смеси).

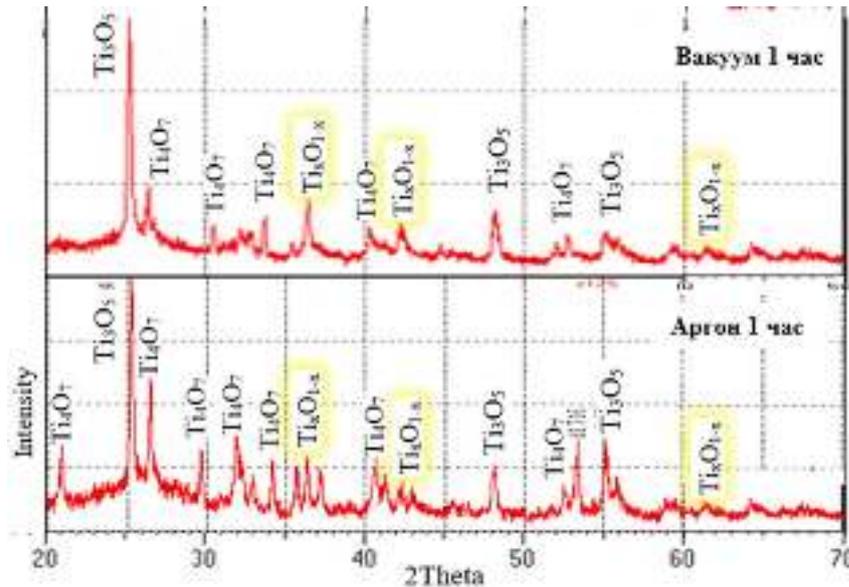


Рисунок 2.25 – Результаты РФА образцов $1TiO_2-2B_2O_3-10C$ после выдержки при 1050°C При 1050°C в системе TiO_2-C в течение 2-х часов и системе $TiO_2-B_2O_3-C$ в течение 1-го часа фазообразование последовательно развивалось от анатазной фазы до стадии кристаллизации нестехиометрического оксида титана не зависимо от газовой среды (Рисунок 2.24 и Рисунок 2.25):



Это означает, что исключается 2 этапа фазовых превращений:

- Этап образования фазы Ti_2O_3

Фазы Ti_2O_3 не обнаружено, но четко выделяются пики фазы Ti_xO_{1-x} , т.е. энергетически и кинетически системе выгоднее от Ti_3O_5 перейти к формированию нестехиометрического монооксида титана: $Ti_3O_5 + C \rightarrow Ti_xO_{1-x} + CO$.

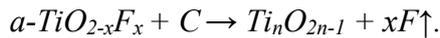
- Этап рутилизации оксида титана.

Фазообразование Ti_nO_{2n-1} развивается непосредственно от анатазной модификации, т.е. в процессе активирования кристаллической решетки и повышения реакционной способности TiO_2 .

Таким образом, допирование оксида титана фтором позволяет системе экономить энергию на фазообразование гомологического ряда Ti_nO_{2n-1} и осуществлять процесс восстановления $\alpha-TiO_{2-x} + C \rightarrow Ti_nO_{2n-1}$ при температурах ниже 1070°C.

Активирование оксида титана $TiO_{2-x}F_x$ в составе реакционной смеси, то есть процесс *ART*, происходят одновременно с образованием оксидов титана Ti_nO_{2n-1} . Одновременно – ключевое определение процессов восстановления оксида титана. Это означает, что с углеродом

взаимодействует не конечная рутильная фаза $r\text{-TiO}_2$, а промежуточная анатазная с находящейся в процессе перестройки кристаллической решеткой:



Таким образом предполагается, что в текущем интервале температур $800\div 1000^\circ\text{C}$, несмотря на небольшой эндотермический барьер (Таблица 2.7), активированный оксид титана будет последовательно восстанавливаться углеродом до карбида титана по схеме $TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow TiO \rightarrow TiC$.

Таблица 2.7 – Свободная энергия Гиббса карботермических реакций восстановления

№	Реакции	ΔG^0_{1100} , кДж/моль	ΔG^0_{1300} , кДж/моль
1.	$4TiO_2 + C = Ti_4O_7 + CO$	31	-9
2.	$3/4Ti_4O_7 + 1/4C = Ti_3O_5 + 1/4CO$	23	14
3.	$1/3Ti_3O_5 + 2/3C = TiO + 2/3CO$	79	57
4.	$TiO + 2C = TiC + CO$	91	79

Примечание: здесь и далее использовались термодинамические данные индивидуальных соединений [332, 333, 321]

В процессах выделяется большое количество газов, при удалении которых из зоны реакции восстановление оксидов титана может быть кинетически стимулировано. На Рисунок 2.26 представлены результаты 4-х часовой выдержки в условиях среднего вакуума 1-3 кПа системы $1TiO_2\text{-}2B_2O_3\text{-}10C$.

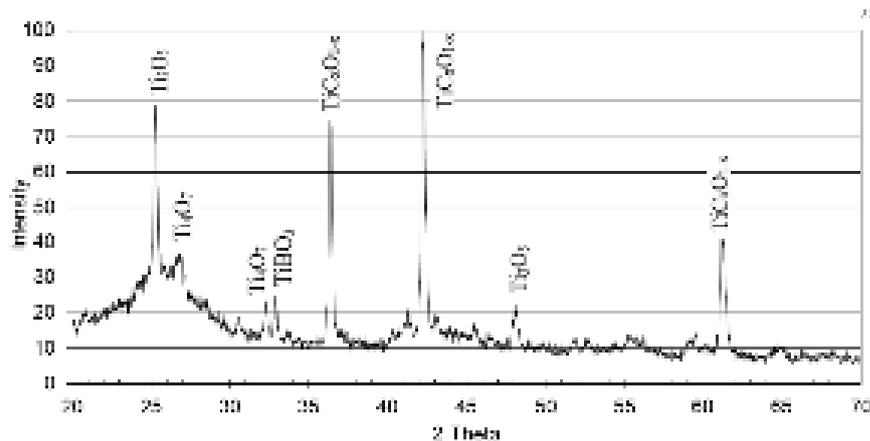


Рисунок 2.26 – Результаты РФА образцов $1TiO_2\text{-}2B_2O_3\text{-}10C$ после 4-х часовой выдержки в вакууме при 1070°C

Основным продуктом этого процесса является оксикарбид титана TiC_xO_{1-x} с примесью оксидов Ti_nO_{2n-1} и бората титана $TiBO_3$ (появление основного пика $TiBO_3$). Это означает, что в этих условиях развивается два конкурирующих процесса – карботермическое восстановление эволюционирует до нестехиометрической фазы оксикарида TiC_xO_{1-x}



и в контакте с B_2O_3 развивается фазообразование еще одного промежуточного соединения $TiBO_3$:



Термодинамические характеристики этих соединений отсутствуют, но мы можем оценить значения их свободной энергии Гиббса при 1300К на основании результатов наших экспериментов (Рисунок 2.26) – синтеза оксикарбидов TiC_xO_{1-x} при 1070°C. Для оценочных расчетов предполагаем, что продуктом реакций является оксикарбид состава $TiC_{0,5}O_{0,5}$ при $x = 0,5$. Рассчитаем энергию Гиббса реакций ΔG_R^0 без учета $\Delta G_{TiC_{0,5}O_{0,5}}^0$ оксикарбида титана – $(\Delta G_R^0 - \Delta G_{TiC_{0,5}O_{0,5}}^0)$.

№	Реакции при 1300К	$\Delta G_R^0 - \Delta G_{TiC_{0,5}O_{0,5}}^0$, кДж/моль
1.	$TiO_2 + 2C = TiC_{0,5}O_{0,5} + 3/2CO$	510,82
2.	$1/4Ti_4O_7 + 7/4C = TiC_{0,5}O_{0,5} + 5/4CO$	509,62
3.	$1/3Ti_3O_5 + 5/3C = TiC_{0,5}O_{0,5} + 7/6CO$	505,12
4.	$TiO + C = TiC_{0,5}O_{0,5} + 1/2CO$	447,96
Среднее значение $\Delta G_{(1-4)}^0 = (\Delta G_{CO}^0 - \Delta G_{Ti_nO_{2n-1}}^0 - \Delta G_C^0)$		+493,38

Среднее значение $\Delta G_{(1-4)}^0$ имеет положительное значение. Но, поскольку эксперимент свидетельствует о течении реакций (1 – 4) вправо до образования TiC_xO_{1-x} , мы можем предположить:

$$\Delta G_{TiC_{0,5}O_{0,5}}^0 \leq -493,38 \text{ кДж/моль.} \quad (2.13)$$

Такие же рассуждения и оценку произведем для реакций образования бората титана $TiBO_3$ по реакциям (2.11) и (2.12).

№	Реакции	$\Delta G_R^0 - \Delta G_{TiBO_3}^0$, кДж/моль
5.	$TiO_2 + 1/2B_2O_3 \rightarrow TiBO_{3,5}$	1771,86
6.	$1/4Ti_4O_7 + 1/2B_2O_3 \rightarrow TiBO_{3,25}$	1411,32
7.	$1/3Ti_3O_5 + 1/2B_2O_3 \rightarrow TiBO_{3,17}$	1642,93
8.	$1/2Ti_2O_3 + 1/2B_2O_{3(жидк)} \rightarrow TiBO_3$	1574,22
9.	$1/2Ti_2O_3 + 1/2B_2O_{3(газ)} \rightarrow TiBO_3$	1489,65
Среднее значение $\Delta G_{(5-9)}^0 = (-\Delta G_{TiO_x}^0 - \Delta G_{B_2O_3}^0)$		+1578,00
10.	$TiC_{0,5}O_{0,5} + 3/2B_2O_{3(газ)} \rightarrow TiBO_3 + 1/2C + B_2O_{2(газ)}$	1541,66
11.	$TiC_{0,25}O_{0,75} + 3/2B_2O_{3(газ)} \rightarrow TiBO_3 + 1/4CO + B_2O_{2(газ)}$	1454,21
Среднее $\Delta G_{(10-11)}^0 = (\Delta G_{C(CO)}^0 + \Delta G_{B_2O_2}^0 - \Delta G_{TiC_xO_{1-x}}^0 - \Delta G_{B_2O_3}^0)$		+1497,93
Среднее значение $\Delta G_{(5-11)}^0$		+1537,97

Среднее значение $\Delta G^0_{(5-11)}$ имеет положительное значение. Но, поскольку эксперимент (Рисунок 2.26) свидетельствует о начале взаимодействия реакций (5 – 11) до образования $TiVO_3$, мы можем предположить, что

$$\Delta G^0_{TiVO_3} \leq -1537,97 \text{ кДж/моль.} \quad (2.14)$$

Таким образом, парциальные энергии Гиббса для оксикарида TiC_xO_{1-x} и бората титана $TiVO_3$ соотносятся как $\Delta G^0_{TiC_xO_{1-x}} \gg \Delta G^0_{TiVO_3}$. И это соотношение энергий промежуточных продуктов синтеза диборида титана вносит существенные коррективы в конечные результаты синтеза.

Этот вывод подтверждается многими экспериментами. В частности, на рисунке ниже представлены результаты анализа продуктов синтеза серии экспериментов такой же исходной реакционной смеси $1TiO_2-2B_2O_3-10C$ при различных температурах (Рисунок 2.27). При температуре выдержки в разряженной атмосфере до 1000°C развиваются только первые две стадии восстановления оксида титана $TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5$ с начальным переходом к выделению монооксида при 980°C : $Ti_3O_5 \rightarrow Ti_xO_{1-x}$.

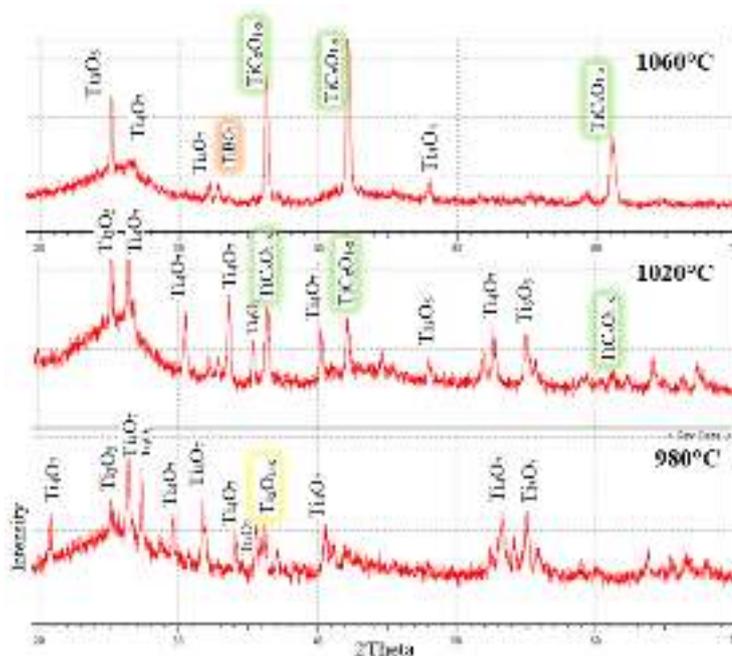


Рисунок 2.27 – РФА образцов $1TiO_2-2B_2O_3-10C$ после 4-х часовой выдержки в вакууме. С увеличением температуры до 1020°C процесс развивается с образованием оксикаридов TiC_xO_{1-x} , которые далее при 1060°C (как и в предыдущем эксперименте Рисунок 2.26) начинают расходоваться на образование бората титана $TiVO_3$ по реакциям $1/xTi_xO_{1-x} + 1/2B_2O_3 \rightarrow TiVO_3$ или конкурирующих с ними $TiC_xO_{1-x} + 3/2B_2O_3 \rightarrow TiVO_3 + xC + yB_2O_2(gaz)$. Результаты экспериментов свидетельствуют, что они самопроизвольно заканчиваются до полного расходования реагентов. Другими словами, оценочное соотношение $\Delta G^0_{TiC_xO_{1-x}} \gg \Delta G^0_{TiVO_3}$ является одной из возможных причин расходования оксида бора на нецелевые реакции с образованием бората титана $TiVO_3$.

Подобная динамика фазообразования наблюдалась по результатам анализа продуктов синтеза при 1030°C в комбинированной атмосфере – последовательно в течение 3 часов выдержки смеси в вакууме с заменой на 2-х часовой процесс в аргоне (Рисунок 2.28).

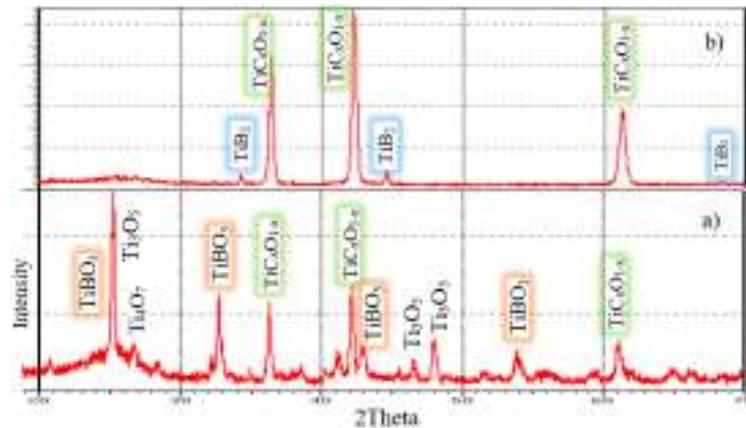


Рисунок 2.28 – Результаты РФА образцов $1TiO_2-1,3B_2O_3-5,4C$ после выдержки при 1030°C в комбинированной атмосфере 5 часов (3 часа Вакуум + 2 часа Аргон): а) сажа, б) сахароза.

Ограниченная активность *сажистого* углерода и недостаточное количество оксида бора ограничивают фазообразование смесью простых $Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5$ и сложных оксидов $TiBO_3$ и оксикарбидов TiC_xO_{1-x} (Рисунок 2.28а).



При составлении реакционной стехиометрической смеси $TiO_2-B_2O_3-C$ с применением *сахарозы*, активности углерода совместно с активированным состоянием оксида титана при 1030°C достаточно для появления оксикарбидов титана как промежуточной фазы (Рисунок 2.28б). TiC_xO_{1-x} при недостатке оксида бора (1,3 молей B_2O_3), в течение выдержки при 1030°C частично расходуется на взаимодействие до образования бориды титана:



Ограниченный период течения этой реакции связан, по-видимому, с тем, что оксид бора, который плавиться в интервале 430 - 500°C, после 1000°C начинает с нарастающей интенсивностью испаряться [255, 262, 263]. Поэтому в исходной реакционной смеси должен быть существенный избыток B_2O_3 .

Используя оценочное значение $\Delta G_{TiC_{0,5}O_{0,5}}^0 \leq -493,38$ кДж/моль (2.13), мы можем проверить направление реакции (2.15):





Результаты этих расчетов свидетельствуют о возможности самопроизвольного синтеза TiB_2 , что объясняет результаты РФА (Рисунок 2.28) и подтверждает наше предположение о последовательности низкотемпературного синтеза диборида титана:



В результате получены черные агломераты, ощутимое различие которых между собой проявлялось в их прочности. Образцы, полученные с углеродным восстановителем в виде сажи рассыпчатые, образцы с сахарозой труднее поддавались измельчению. По этой причине и в связи с получением продуктов с незначительным количеством аморфной фазы (отсутствие «галло» на 2θ до 30°), что отличало их от предыдущих результатов синтеза, образцы синтезированных порошков исследовались методом компьютерной микротомографии (микротомограф SkyScan 1272). Обнаружено, что образцы на Рисунок 2.28а состоят из трех фаз (Рисунок 2.29), которые по данным РФА и по распределению рентгеновской плотности соответствуют, очевидно, Ti_3O_5 , TiC_xO_{1-x} и $TiBO_3$. Образцы на Рисунок 2.28б идентифицированы как TiB_2 и TiC_xO_{1-x} (Рисунок 2.29).

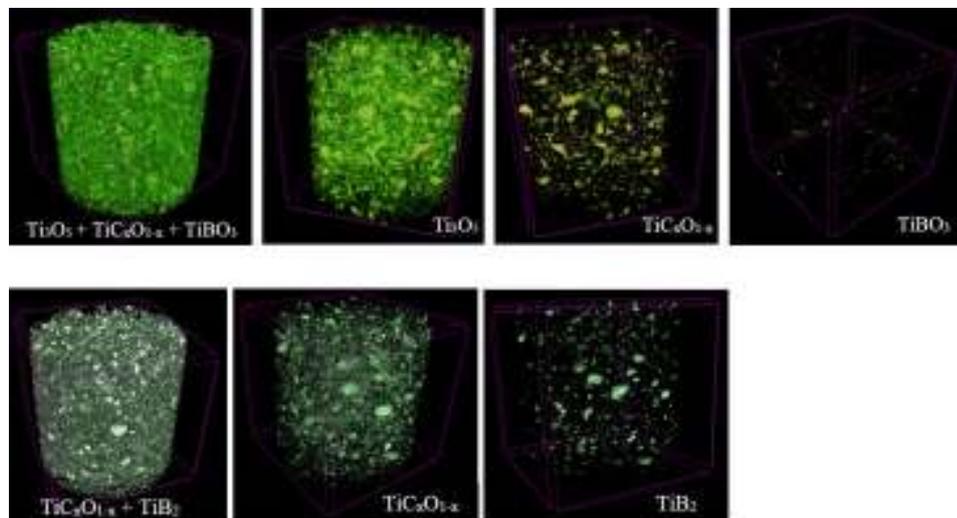


Рисунок 2.29 – Микротомография образцов на Рисунок 2.28а (верхний) и на Рисунок 2.28б (нижний).

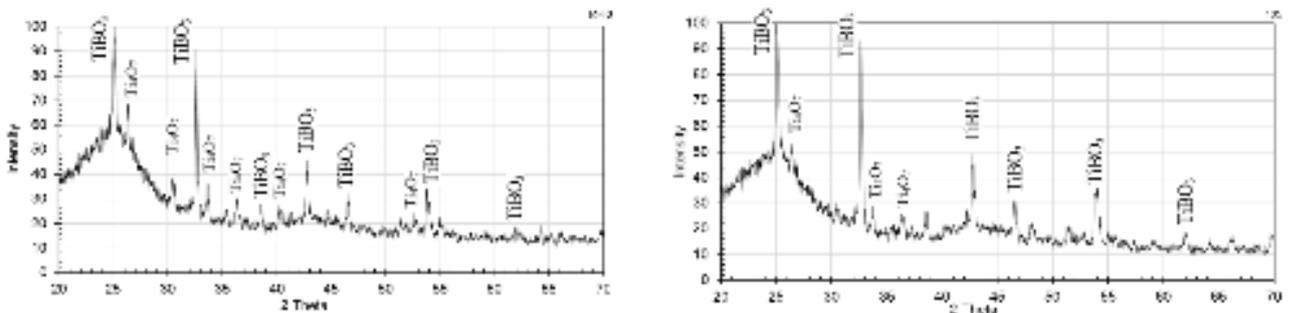
Но полученных данных недостаточно для однозначного ответа о механизме и технологических условиях низкотемпературного синтеза диборида титана, поскольку в чистом виде целевого продукта не получено. В этой связи, исследования продолжены по уточнению состава исходной реакционной смеси и условий проведения синтеза TiB_2 (режим разогрева, период выдержки при температуре процесса, регулировка состава газовой среды).

Прежде всего увеличивались дозировка оксида бора в реакционной смеси до 4-7 молей ($1TiO_2-(4\div7)B_2O_3-17C$) и продолжительность экспериментов. На рисунке ниже представлен график разогрева, выдержки при температуре синтеза и регулировка атмосферы в реакционной

ячейке. В процессе нагрева системы производилась откачка выделяющихся газов, после достижения 950°C в ячейке создавался вакуум 1-3 кПа и производилась 4-х часовая выдержка при температуре 1060°C с заменой атмосферы на аргон на последнем часе выдержки.



Рисунок 2.30 – Технологические условия проведения экспериментов для исходной смеси $1TiO_2-(4\div 7)B_2O_3-17C$

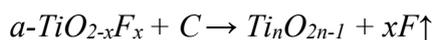


$1TiO_2-4B_2O_3-17C$

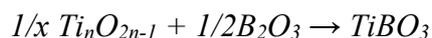
$1TiO_2-7B_2O_3-16C$

Рисунок 2.31 – Результаты РФА образцов после 5-ти часовой выдержки при 1060°C в комбинированной атмосфере

В результате экспериментов получали борат титана с примесью его оксидов. Вероятно, с увеличением в реакционной смеси доли оксида бора и углерода, после восстановительного периода



превалирует



При меньшем количестве оксида бора в смеси $1TiO_2-4B_2O_3-17C$ в продуктах реакции обнаруживается большее количество не прореагировавших оксидов титана (Рисунок 2.31).

Подобный результат получен с такой же реакционной смесью $1TiO_2-7B_2O_3-16C$, но при температуре 1050°C в вакууме при следующем режиме синтеза.



Рисунок 2.32 – Технологические условия проведения экспериментов для исходной смеси $1TiO_2-7B_2O_3-16C$

Единственным различием в обсуждаемых экспериментах было время экспозиции 3 и 4 часа. В результате обоих экспериментов получен борат титана. Но при более длительном времени выдержки при 1050°C реакция прошла полнее и борат титана получен более высокой чистоты.

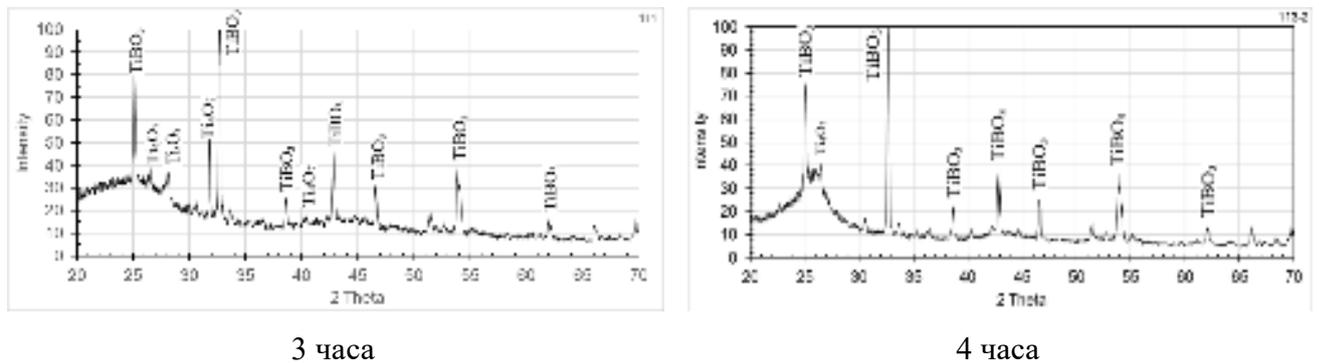
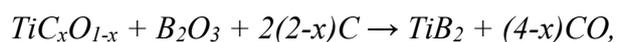
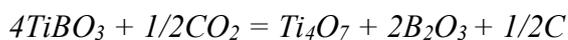


Рисунок 2.33 – Результаты РФА образцов $1TiO_2-7B_2O_3-16C$ после выдержки при 1050°C в вакууме

Можно предположить два варианта процессов синтеза в данных экспериментах. По первому из них, образование бората титана происходит по механизму предыдущих экспериментов (Рисунок 2.31). По другому механизму продукты синтеза на Рисунок 2.33 получены в результате синтеза диборида титана



который в условиях среднего вакуума окислялся в газовой смеси продуктов $CO_2 - CO$:



Оба рассмотренных варианта в одинаковой степени отражают результаты Рисунок 2.31 и Рисунок 2.33. Но в последнем случае мы можем предполагать состав гало неустановленной фазы на рентгенограммах в районе углов 2θ от 20 до 30° , поскольку в процессе окисления борида и бората титана образуется аморфная смесь $B_2O_3 + C$. Эта стеклофаза не определяется методом

РФА, но отражается в виде гало различной интенсивности и вносит погрешность в анализ рассматриваемых процессов.

Другую серию экспериментов проводили со смесью $1TiO_2-7B_2O_3-16C$ в одной ячейке одновременно при различных температурах. Это достигалось расположением образцов в различных зонах реакционной ячейки. Были также изменены атмосферные условия синтеза.

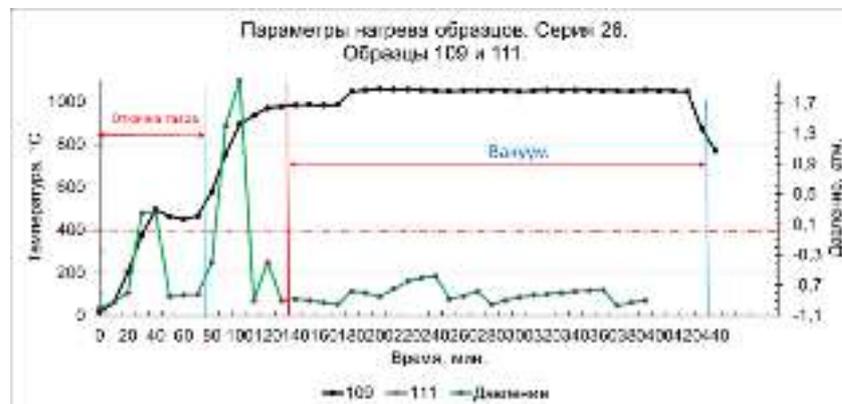
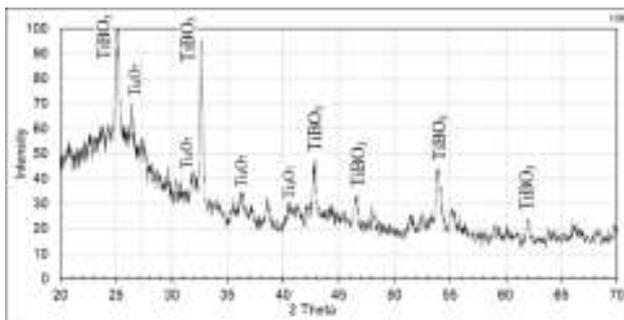
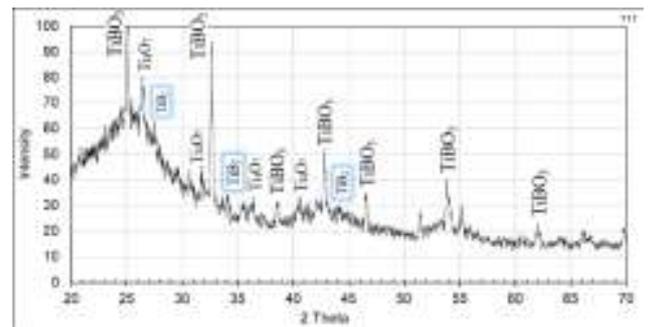


Рисунок 2.34 – Технологические условия проведения экспериментов для исходной смеси $1TiO_2-7B_2O_3-16C$

Получен тот же результат – синтезирован борат титана $TiBO_3$, но для образца, который находился в зоне с меньшей температурой ($1040^\circ C$) по данным РФА наблюдается начало образования диборида титана TiB_2 .



1060°C



1040°C

Рисунок 2.35 – Результаты РФА образцов $1TiO_2-7B_2O_3-16C$ после 5-ти часовой выдержки при $1060^\circ C$ в комбинированной атмосфере

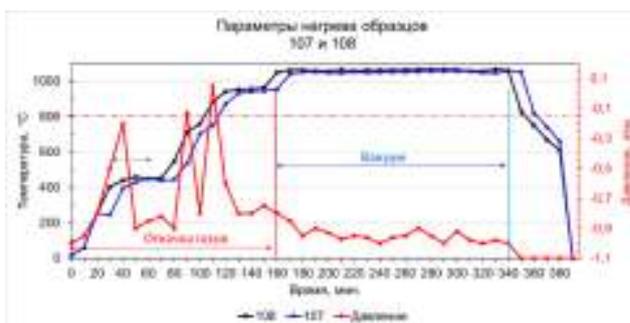
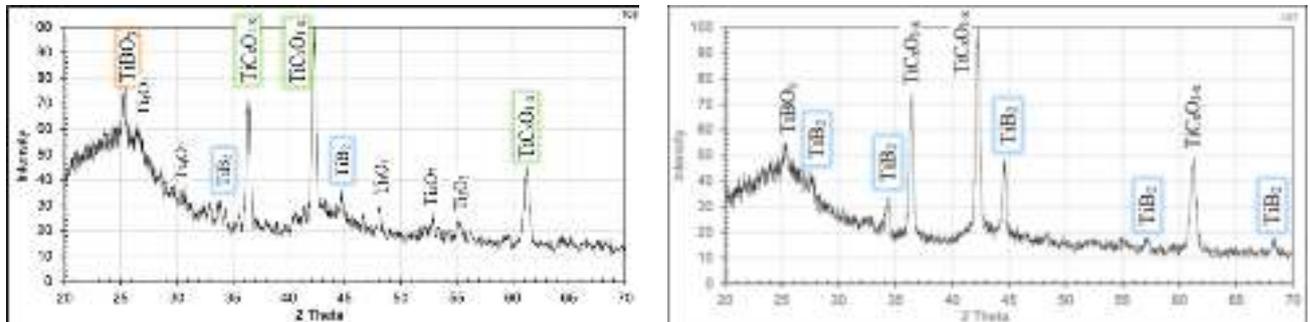


Рисунок 2.36 – Технологические условия проведения экспериментов

И этот факт, который неоднократно повторялся в подобных экспериментах, позволяет говорить о важнейшей роли оксида бора в низкотемпературном синтезе, а точнее, о роли агрегатного состояния B_2O_3 в процессах синтеза. Ранее при оценочных расчетах отмечали, что присутствие оксида бора в газообразном состоянии, в отличие от

жидкого, позволяет создавать условия для самопроизвольного синтеза TiB_2 (реакции (2.16) - (2.19)).

Учитывая рассмотренные варианты синтеза и возможное влияние технических и технологических параметров низкотемпературного процесса получения порошков в системе $1TiO_2-7B_2O_3-16C$, предприняты попытки получить целевой продукт – диборид титана TiB_2 .



$1TiO_2-10B_2O_3-17C$ при $1060^\circ C$

$1TiO_2-7B_2O_3-13C$ при $1050^\circ C$

Рисунок 2.37 – Результаты РФА образцов после 3-х часовой выдержки в вакууме

В результате серии подобных экспериментов получена смесь диборида и оксикарида титана. Очевидно, что TiC_xO_{1-x} является промежуточным продуктом синтеза, не расходует полностью и присутствует в продуктах реакции синтеза из-за некорректных параметров процесса – относительно высокой температуры и недостатка в исходной реакционной смеси оксида бора. Регулировка этих параметров позволит получить диборид титана технической чистоты и уточнить механизм процесса низкотемпературного синтеза TiB_2 в виде индивидуального порошкового продукта.

2.3.2 Механизм низкотемпературного синтеза диборида титана

С учетом установленных особенностей фазообразования в системе $TiO_2-B_2O_3-C$ и зависимости выхода конечного продукта от исходного состава смеси, атмосферы и температурного режима синтеза, проведена серия экспериментов с повышенным избытком оксида бора. На рисунке ниже представлены результаты РФА низкотемпературного синтеза диборида титана с исходной реакционной смесью $1TiO_2-10B_2O_3-17C$ при $1050^\circ C$ и при $1030^\circ C$ с выдержкой в течение 3 часов в вакууме 1-3 кПа в сравнении с контрольным образцом TiB_2 высокой чистоты (Рисунок 2.38).

Как следует из установленных ранее данных (см. стр. 125), последовательное карботермическое восстановление допированного оксида титана в период его активного ART периода при $860\div 960^\circ C$ (установлено термическим анализом)

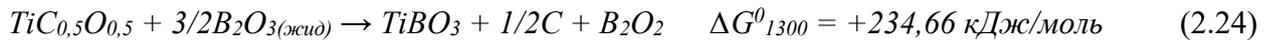


позволяет системе перейти к следующим этапам фазообразования.

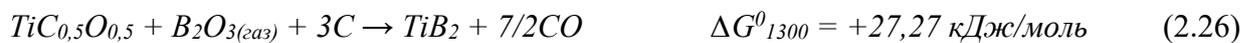
При $1050^\circ C$ последовательно развивались реакции с участием оксида бора:



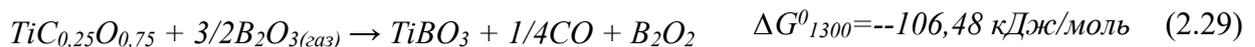
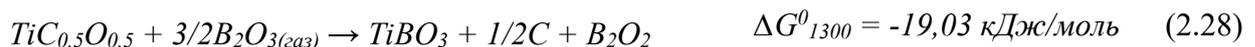
Причем, с участием оксида бора в конденсированном состоянии эти процессы маловероятны:



И развиваются с участием оксида бора в газообразном состоянии до образования диборида титана:



и бората титана

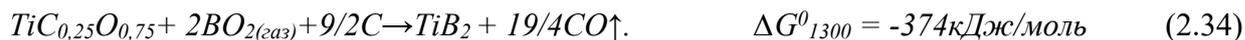


Образование бората титана $TiBO_3$, относительно диборида титана TiB_2 в соответствии с уравнениями (2.24) ÷ (2.29), имеет незначительную, но бóльшую вероятность при наличии исходного реагента TiC_xO_{1-x} одинакового состава. Диборид титана образуется только при $x < 0.5$ (реакция (2.27)), то есть с меньшим содержанием углерода в своем составе. Это может означать, что оксикарбид титана TiC_xO_{1-x} , обедненный по углероду имеет наиболее высокую реакционную активность. Свежеобразованные и активные центры этих оксикарбидов при дальнейшем нагреве и выдержке при $1030 \div 1070^\circ\text{C}$ термодинамически являются лучшими стартовыми фазами для взаимодействия с углерод- и борсодержащими компонентами в системе $TiO_2-B_2O_3-C$ с последующим образованием диборида титана TiB_2 . И наоборот, TiC_xO_{1-x} с составом приближенным к карбиду титана TiC ($0.5 < x \leq 1$) малоактивен, а точнее, способен к взаимодействию с оксидом бора только до бората титана.

Таким образом, конечный результат зависит от развития двух конкурирующих процессов выхода борида TiB_2 с $CO \uparrow$ в газовой фазе (2.27) и бората $TiBO_3$ с преимущественной генерацией $B_2O_2(газ)$ (2.29). Подавление развития последней реакции может быть обеспечено диспропорционированием газообразного оксида бора на его субоксиды [255 - 260]:



Кинетическое стимулирование карботермического восстановления оксида бора, то есть периодическое вакуумирование системы, вызывает повышенную генерацию $B_2O_2(газ)$, $BO_2(газ)$ и $BO(газ)$ с увеличением соотношения $P_{B_2O_2}/P_{CO}$ в газовой фазе. Это создает преференции для развития реакции (2.27) с образованием диборида титана. Кроме того, участие субоксидов бора в реакциях фазообразования повышает эффективность всего процесса и выход целевого продукта



Таким образом, одним из существенных условий синтеза диборида титана является необходимость создания предпосылок (например, ограничения времени) получения оксикарбидной фазы с дефицитом углерода на стадии восстановления $Ti_xO_{1-x} \rightarrow TiC_xO_{1-x}$, т. е. для получения наиболее активной фазы для последующего взаимодействия с оксидом бора. Подбор этих условий восстановления в интервале 900 - 1000°C, можно осуществить только опытным путем.

Другим решающим фактором низкотемпературного синтеза диборида титана является участие оксида бора в реакциях фазообразования в газообразном виде. Процесс газификации и диспропорционирования оксида бора на субоксиды $B_2O_3(жидк.) \rightarrow B_2O_3\uparrow \rightarrow B_xO_y\uparrow$ является общепризнанным эффектом [255 - 263]. Тогда, существенным условием (и ограничением) полноты реакции синтеза конечного целевого продукта будет период реакционного контакта ($T_{р.конт.}$) газообразных $B_xO_y\uparrow$ с другими компонентами реакционной смеси в объеме и на поверхности спрессованного или уплотненного образца. Этот период $T_{р.конт.}$ зависит от атмосферы и температуры процесса. Вакуум и высокая температура будут способствовать быстрому удалению $B_xO_y\uparrow$ из зоны реакции и, соответственно, существенно ограничивать полноту реакции синтеза TiB_2 . Наоборот, нейтральная атмосфера и низкие температуры в системе будут способствовать наибольшей полноте протекания целевой реакции.

Вероятно, пониженная температура синтеза 1030°C обеспечивает наибольшие предпочтения основной реакции синтеза диборида титана (2.22). При этой температуре газообразный $B_xO_y\uparrow$ имеет меньшее парциальное давление и более длительный период контактирует с промежуточными продуктами карботермического восстановления оксида титана. Кроме того, при пониженной температуре в меньшей степени развивается процесс насыщения монооксида титана углеродом, что поддерживает нестабильность оксикарида титана и соответственно его реакционную активность. В результате образуется технически чистый диборид титана TiB_2 с примесью остаточного непрореагировавшего TiC_xO_{1-x} (Рисунок 2.38).

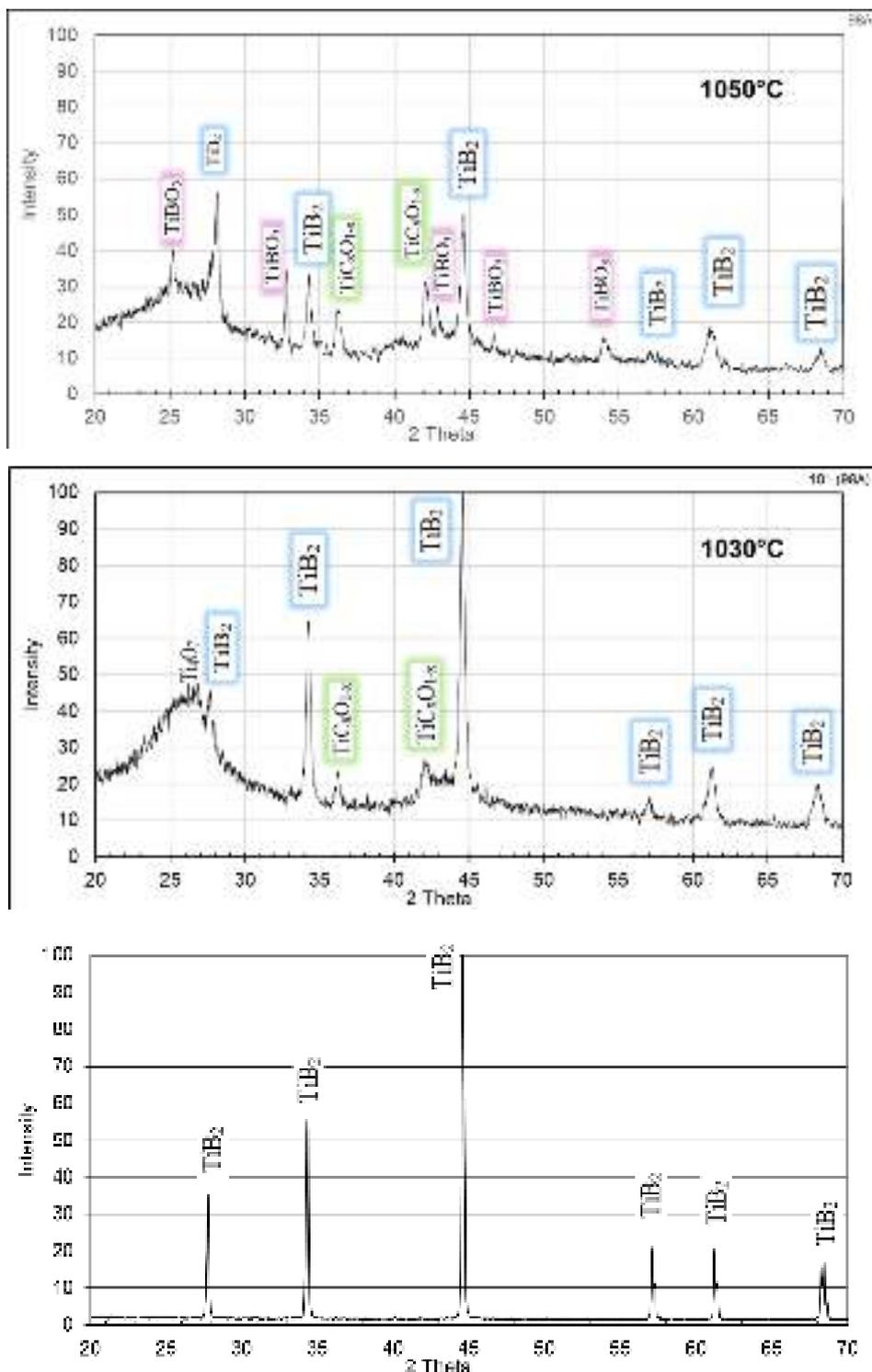


Рисунок 2.38 – Результаты РФА образцов $1TiO_2-10B_2O_3-17C$ после 3-х часовой выдержки в вакууме а) при $1050^\circ C$ б) $1030^\circ C$ в) контрольный образец TiB_2 (х.ч.а.)

В заключении обратим внимание на особенность большинства рентгенограмм продуктов реакций восстановления. На малых углах $2\theta \sim 20-28^\circ$ присутствует гало, которое может быть связано с присутствием аморфной фазы или нанокристаллической части порошка, не обладающих дальним порядком кристаллической решетки.

Ранее, при обсуждении результатов синтеза в системе $1TiO_2-7B_2O_3-16C$ (Рисунок 2.33), отмечалось, что гало может быть связано с формированием аморфной смеси $B_2O_3 + C$ в

результате окисления продуктов синтеза (борида TiB_2 и бората $TiBO_3$ титана) кислородсодержащими газами (см. стр. 141). В поддержку этого предположения могут служить исследования механизма окисления борида титана авторов [264], где указывается на образование на поверхности TiB_2 пленки борного ангидрида, постепенно реагирующего с оксидами титана до образования соответствующих боратов $TiBO_3$.

Но в наших экспериментах гало присутствовало на рентгенограммах всех промежуточных и конечных продуктов – оксидов и оксикарбидов, боратов и боридов титана. На рисунке ниже представлены результаты одного из экспериментов, продукты которого (оксиды и оксикарбиды титана) анализировались до и после промывки в подкисленной дистиллированной воде (Рисунок 2.39).

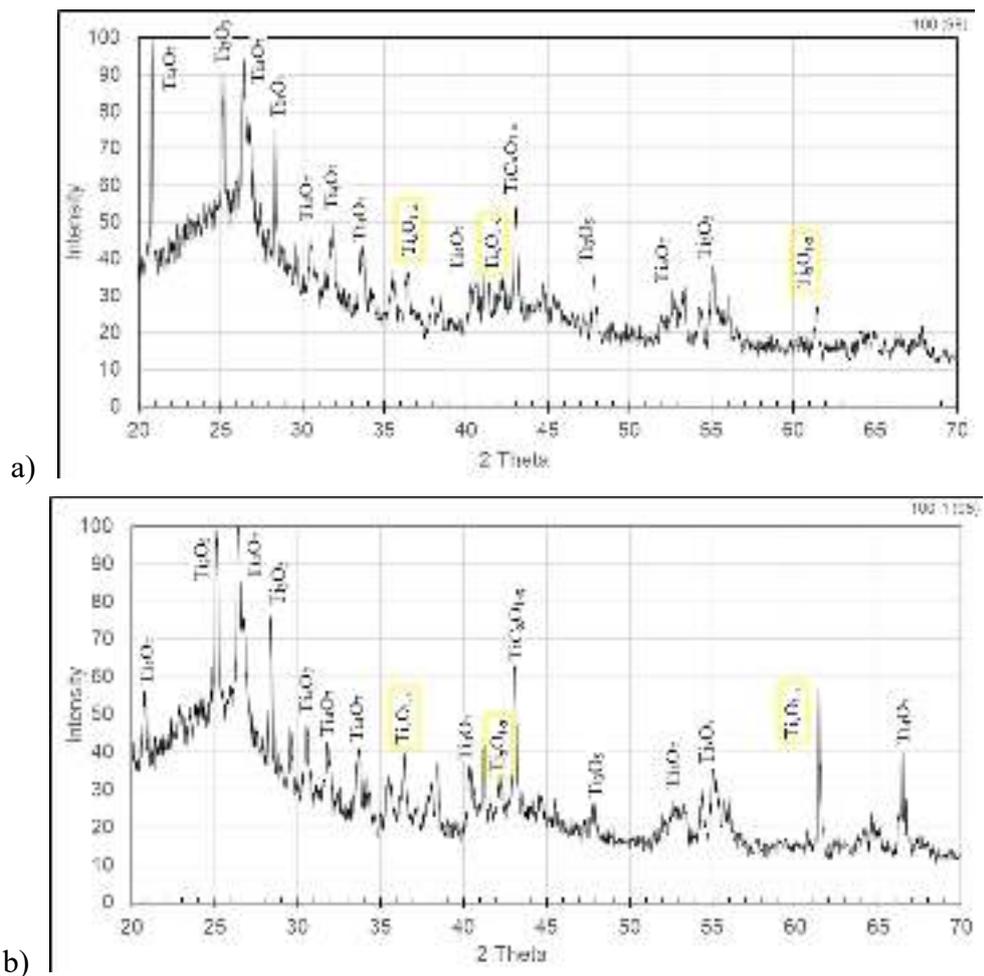


Рисунок 2.39 – Результаты РФА образцов $1TiO_2-2B_2O_3-10C$ после 3-х часовой выдержки при 1050° в вакууме а) до промывки порошка б) после промывки порошка

До и после промывки продуктов фазообразования размеры и форма гало не изменились. Уменьшилась высота пиков фазы Ti_4O_7 , незначительно увеличилась интенсивность пиков фазы Ti_xO_{1-x} . Можно предположить, что именно наличие нестехиометрического оксида титана, а именно его аморфная часть фиксируется рентгенограммой в виде гало существенных размеров.

Подобные процедуры отмывки с техническим диборидом титана обнаруживали резкое увеличение интенсивности гало (Рисунок 2.40). При этом интенсивность рефлексов примеси оксикарида титана TiC_xO_{1-x} также увеличивалась, а высота пиков TiB_2 уменьшалась.

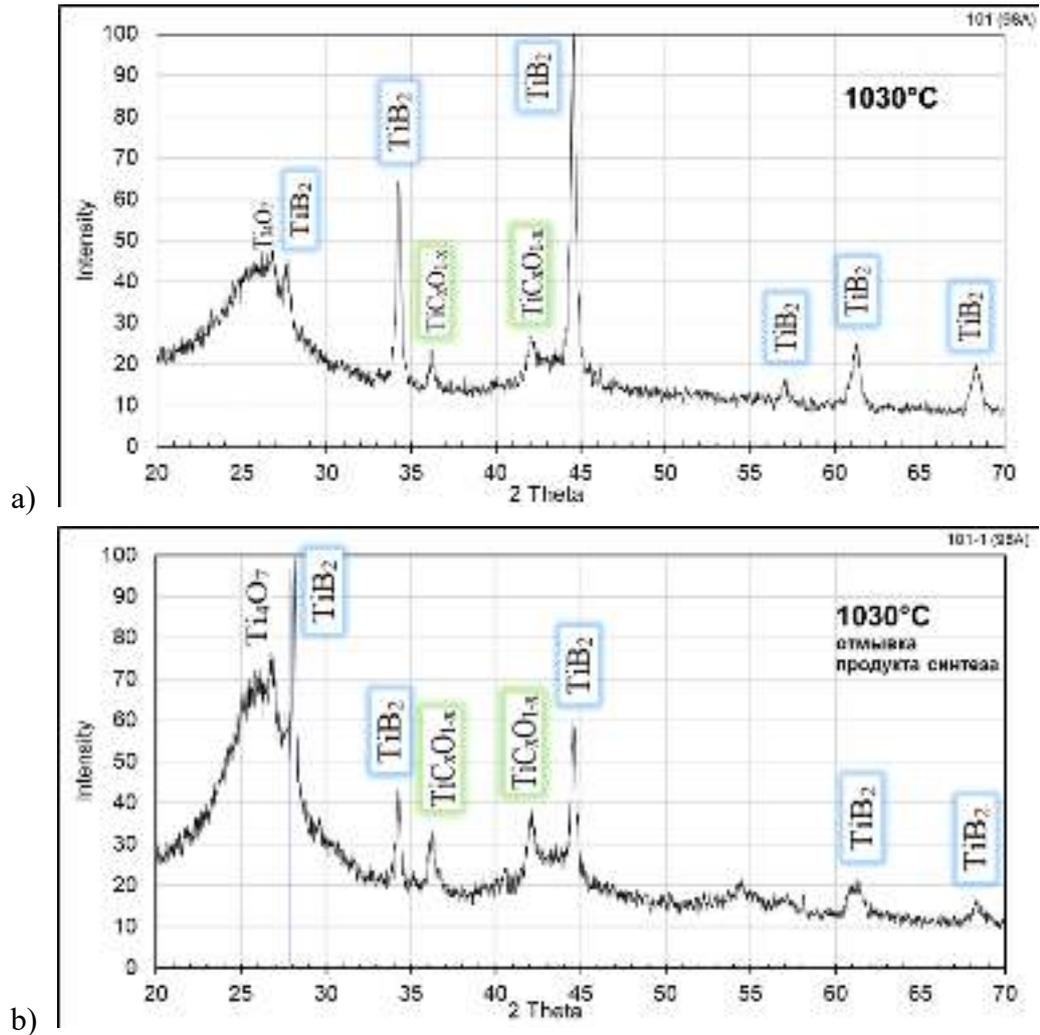


Рисунок 2.40 – Результаты РФА образцов $1TiO_2-10B_2O_3-17C$ после 3-х часовой выдержки при 1030° в вакууме а) до промывки порошка б) после промывки порошка

На этом основании можно заключить, что аморфная часть порошка диборида титана состоит из примеси нестехиометрического оксида и оксикарида титана TiC_xO_{1-x} и этот материал устойчив по отношению к раствору соляной кислоты. Наоборот, TiB_2 в этой среде незначительно растворяется.

2.3.3 Размеры кристаллитов диборида титана

Средний размер частиц кристаллов синтезируемого диборида титана был рассчитан по уравнению Scherrer [80]:

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.35)$$

где D (нм) - средний размер частиц образца, K - постоянная 0,94, λ - длина волны, характерная для излучения $\text{CuK}\alpha = 0,154184$; B - полная ширина в половине максимума (в радианах), Θ - угол дифракции.

Размеры определяли на рентгенограммах по трем основным пикам с углами $\Theta = 44,45$; $34,14$ и $27,59$. Пример такого расчета представлен на рисунке ниже.

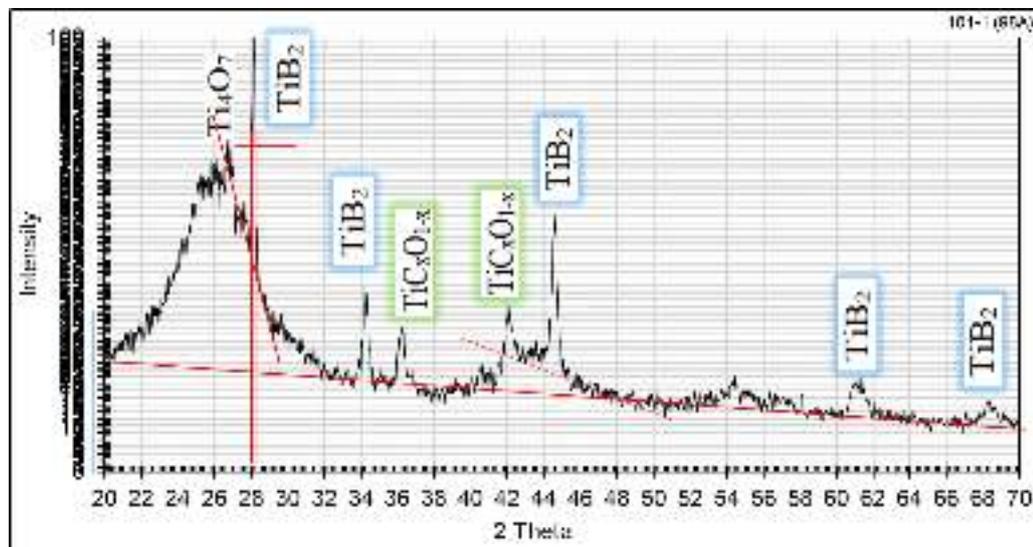


Рисунок 2.41 – Пример расчета размеров кристаллитов порошка диборида титана

Средний размер синтезируемых частиц TiB_2 , рассчитанный по уравнению (2.35), составляет 16-35 нм и полностью соответствует размерам частиц анатазной модификации оксида титана, который является предшественником и компонентом в исходной реакционной смеси.

2.3.4 Объемное легирование – синтез композитного материала Углерод- TiB_2

Осуществлялось моделирование условий приготовления и обжига углеродной смеси Графит/Антрацит ($\Gamma/\text{A} = 50/50$) с оксидами титана и бора. Использовались графит и антрацит газопрокаленный производства НовЭЗ. Смесь $\Gamma/\text{A} = 50/50$ готовилась из индивидуальных фракций с размером частиц -3 мм. Смесь допированного фтором оксида титана с борной кислотой и сахарозой готовилась по стандартной процедуре (см раздел 2.3). Готовая смесь $1\text{TiO}_2\text{-}5,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8\text{C}$ в виде густого геля белого цвета использовалась в качестве связующего для углеродной составляющей Γ/A в соотношении:

Образец	Соотношение компонентов (Γ/A) : ($1\text{TiO}_2\text{-}5,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8\text{C}$), масс. %	Плотность образцов, $\text{г}/\text{см}^3$			
		Сушка при 20°C	Сушка при 90°C	Сушка при 450°C	
3.1	46 : 54	-	1,56	1,51	0,82
4.2	-	50 : 50	1,67	1,42	1,13

После интенсивного перемешивания в течение 30 минут готовая композиция Углерод - Гель в виде полусухой черной смеси прессовалась при $200\text{-}300 \text{ кгс}/\text{см}^2$. Таблетированные «зеленые» заготовки (диаметр 26 мм и высота 8-10 мм) сушились при $60\text{-}80^\circ\text{C}$ и при 450°C под слоем

нефтяного коксика. После этих подготовительных процедур образцы помещались в реактор с регулируемой атмосферой (Рисунок 2.17) и нагревались в соответствии со следующим графиком:

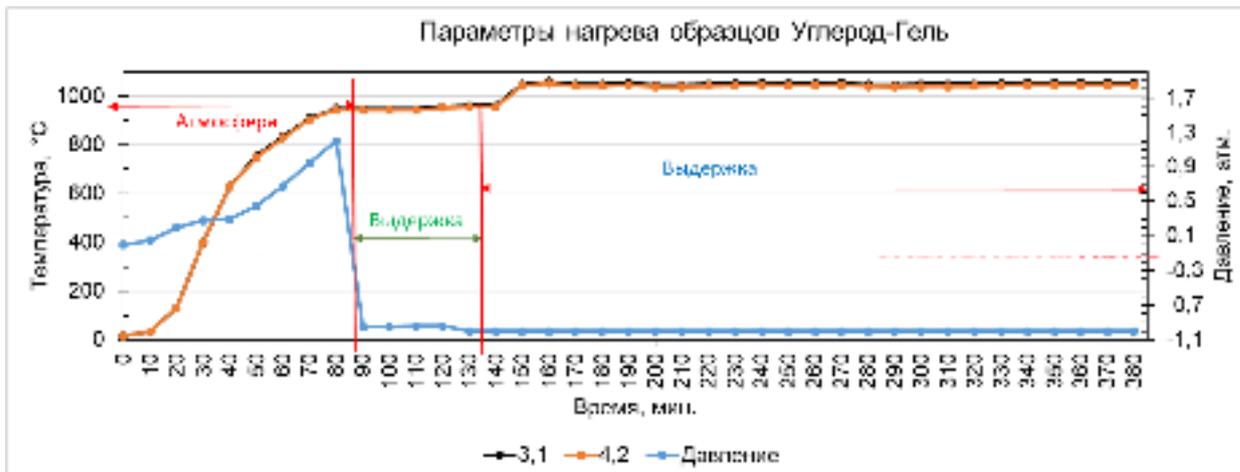


Рисунок 2.42 – Технологические условия проведения экспериментов с композициями Углерод - Гель

Результаты РФА продуктов низкотемпературной обработки представлены на Рисунок 2.43. На фоне основной графитовой составляющей можно выделить только главные пики TiB_2 и $TiBO_3$ с очень низкой интенсивностью, что свидетельствует о невысоком содержании этих соединений в конечном продукте низкотемпературной обработки. Способ и условия приготовления исходной смеси позволяют предполагать, что основная их часть находится в межзеренном пространстве, то есть является связующим графитовых зерен обожженных образцов. Для большей информативности об их присутствии пик графита на углах 2θ около $26,7^\circ$ и 55° в обоих рентгенограммах частично удален (поле в углу рентгенограммы). Модифицированная рентгенограмма помещена в поле основного графика.

Полученные данные свидетельствуют о принципиальной возможности синтеза TiB_2 в условиях, приближенных к условиям обжига катодных углеграфитовых блоков. Присутствие кислорода в составе газовой смеси CO/CO_2 приводит к окислению диборида титана в составе углеродных образцов до бората титана $TiBO_3$.

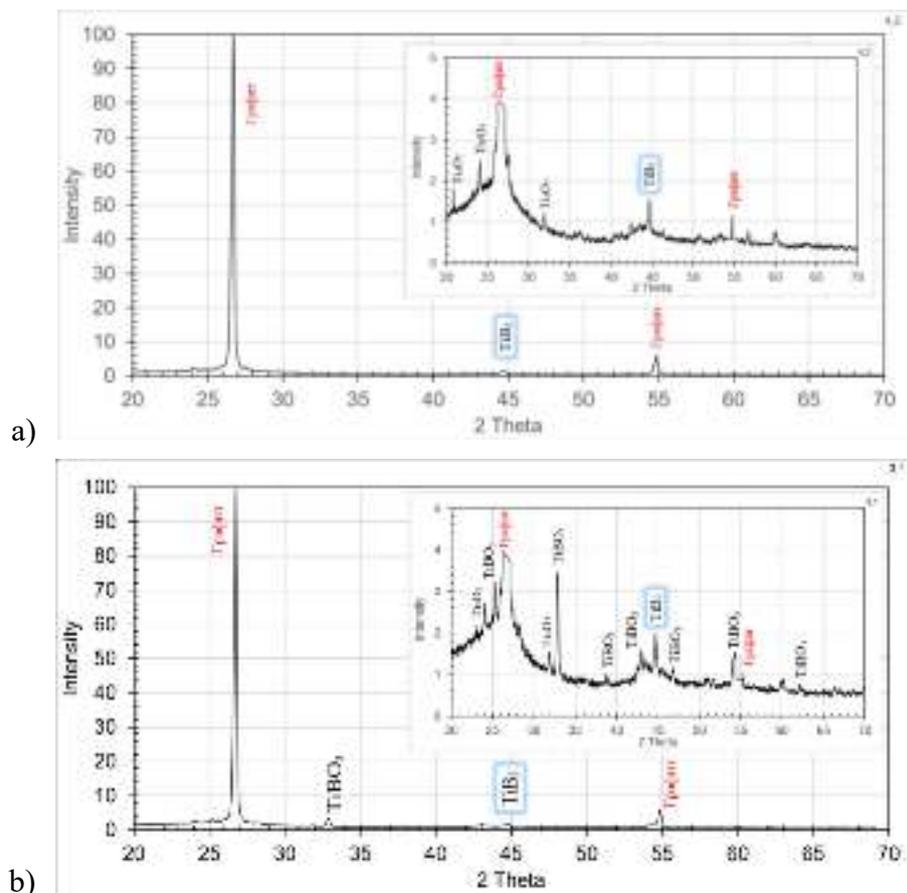


Рисунок 2.43 – Результаты РФА образцов после выдержки в вакууме 2 кПа при 1050°C в течение 4 часов а) Углерод : Гель = 50 : 50 б) Углерод : Гель = 46 : 54

По сути, мы реализовали безопасную технологию производства катодных блоков. Заменителем пека выступает реакционная смесь в гелеобразном состоянии, который имеет живучесть в течение нескольких дней.

Поэтому дальнейшие исследования и развитие технологии объемного легирования необходимо направлять на увеличение концентрации диборида титана в составе углеродных изделий и уменьшение влияния газовой атмосферы обжиговой ячейки на конечный состав композиции Углерод - TiB_2 .

2.3.5 Синтез диборида титана под слоем расплавленной соли

Суть методики синтеза TiB_2 под соевым расплавом предельно простая и заключается в установке образцов на дне тигля под слоем расплава соли. Цель – исключить доступ кислорода к образцу в период синтеза соединений. Единственное требование к составу индивидуального или смешанного солевого расплава – температура плавления ниже температуры синтеза на 50 - 200°C. Предпочтение отдается флюсу с наибольшим приближением к температуре синтеза – 1030 - 1050°C. Это связано с температурой перегрева расплава относительно температуры плавления для минимизации испарения соли и потери уровня жидкой соли. Могут применяться, например, хлорид натрия $NaCl$, метаборат натрия $NaBO_2$, бура $Na_2B_4O_7$ или Na_3AlF_6 .

В наших экспериментах выбрана поваренная соль $NaCl$. Образцы системы $TiO_2-B_2O_3-C$ готовились по методике, описанной в разделе 2.3. После составления смеси в определённом соотношении компонентов (допированный оксида титана + борная кислота + сахара) полученный влажный гель прессовался в образцы диаметром 26 мм и высотой 8-15 мм. После размещения образцов на дне тигля и загрузки порошкового и кускового материала соли печь разогревалась до температуры синтеза. Время экспозиции начиналось с момента расплавления соли. На Рисунок 2.44 представлен стандартный график разогрева и выдержки образцов под расплавленной солью.

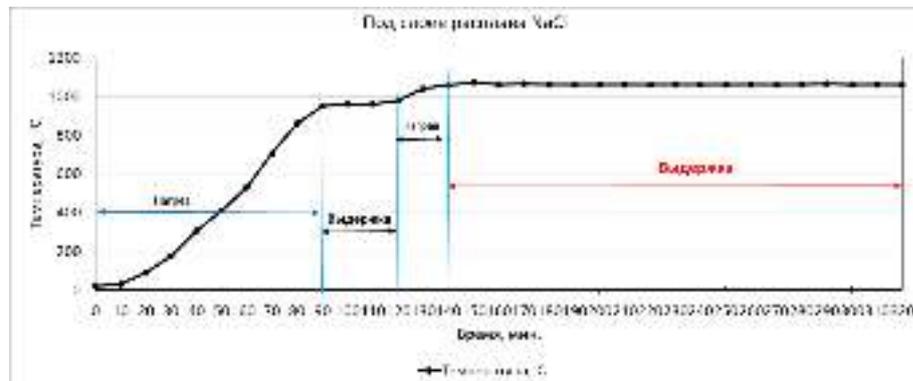


Рисунок 2.44 – Технологические условия проведения экспериментов

По окончании эксперимента соль выливается или образцы охлаждаются под слоем застывающего расплава, после чего компактные продукты синтеза извлекались, измельчались, промывались в дистиллированной воде и направлялись на рентгенофазовый анализ. Вид образцов после экспериментов под слоем электролита представлен ниже (Рисунок 2.45).



Рисунок 2.45 – Ячейка и образцы после эксперимента

Стеклообразная фаза оксида бора B_2O_3 на поверхности образцов защищала их от полного окисления до оксида титана:

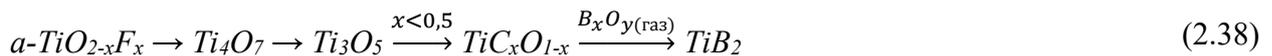


Это означает, что доступ кислорода к образцам происходит при кристаллизации и усадке расплавленной соли.

С другой стороны, результаты экспериментов под слоем расплавленной соли означают, что синтез диборида титана и объемное легирование могут быть организованы *in situ* в процессе электролиза. Для этого реакционная смесь закладывается в катоды на стадии их изготовления. После монтажа катодных блоков и пуска электролизеров синтез диборида титана происходит в объеме катода, который приобретает смачивающие свойства.

2.4 Выводы по второй главе

1. Допирование оксида титана фтором позволяет системе TiO_2-C осуществлять цикл фазообразования в ряду $a-TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_xO_{1-x}$ при температурах ниже $1000^\circ C$.
2. Активирование оксида титана $TiO_{2-x}F_x$ в составе реакционной смеси, то есть процесс *ART*, происходят одновременно с образованием гомологического ряда оксидов титана Ti_nO_{2n-1} .
3. В системе $TiO_2-B_2O_3-C$ в условиях низкотемпературного синтеза при $1030 \div 1050^\circ C$ реализовано последовательное фазообразование



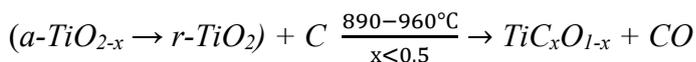
с получением порошка диборида титана.

4. Существенными условиями низкотемпературного синтеза диборида титана являются:

- Предварительное допирование аморфного оксида титана фтором $TiO_{2-x}F_x$ для стабилизации анатазной модификации оксида титана и переноса анатаз-рутил трансформации (*ART*) в высокотемпературную зону $900-1000^\circ C$.

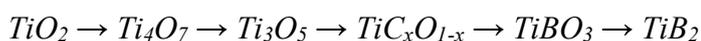
Это условие необходимо для повышения реакционной способности оксида титана в период его карботермического восстановления.

- Формирование активной промежуточной фазы оксикарбида титана TiC_xO_{1-x} с дефицитным составом по углероду $x < 0,5$ в атмосфере воздуха при $890 \div 960^\circ C$:

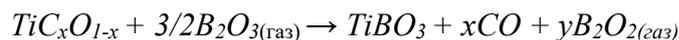


Таким условием может быть баланс между температурой процесса и продолжительностью фазовых превращений $Ti_3O_5 \rightarrow Ti_xO_{1-x} \rightarrow TiC_xO_{1-x}$.

Это условие необходимо для ограничения «паразитной» реакции образования бората титана $TiBO_3$, увеличивающей расход оксида бора и загрязняющей конечный целевой продукт TiB_2 .

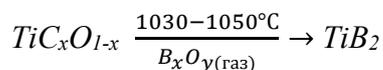


Оксикарибид TiC_xO_{1-x} с составом приближенным к карбиду титана TiC малоактивен, но способен для реакции



вследствие $\Delta G_{TiC_xO_{1-x}}^0 \gg \Delta G_{TiBO_3}^0$.

- Синтез диборида титана TiB_2 при температуре 1030÷1050°C в течение 3-4 часов с участием оксида бора $B_xO_{y(газ)}$ в реакциях фазообразования в газообразном виде:



Это условие определяет возможность низкотемпературного синтеза и выход целевого продукта, который тем выше, чем дольше период контакта $B_xO_y \uparrow$ с активными промежуточными продуктами в объеме реакционного тела. Период реакционного контакта $T_{р.конт.} = f(T_{\text{синтеза}}, P_{\text{атм.}})$ зависит от температуры, соотношения $P_{B_xO_y}/P_{CO}$ в газовой фазе и общего давления атмосферы в системе.

Таким образом, в зависимости от исходного состава реакционной смеси и условий синтеза по одной технологии могут быть получены отдельные продукты – $TiBO_3$, TiC_xO_{1-x} и TiB_2 или их композиции. При соблюдении перечисленных условий конечным продуктом является технически чистый диборид титана TiB_2 .

5. Аморфная часть порошка диборида титана (гало на рентгенограммах) состоит из примеси нестехиометрического оксида титана TiC_xO_{1-x} .

6. Реакционная смесь $TiO_2-B_2O_3-C$ в виде геля может быть использована в качестве основного компонента и/или связующего для объемного легирования углеродных или других огнеупорных изделий (безпечковая связка) продуктами синтеза в виде индивидуальных соединений $TiBO_3$, TiC_xO_{1-x} и TiB_2 или их композиций.

7. Синтез диборида титана под слоем расплавленной соли является перспективным вариантом объемного легирования и формирования смачиваемой алюминием подины in situ в процессе электролиза.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СМАЧИВАЕМЫХ АЛЮМИНИЕМ ПОКРЫТИЙ

Электрохимические методы создания покрытий поверхностным легированием наиболее целесообразны на изделиях, которые используются в чрезвычайно агрессивных условиях процессов электролиза расплавленных солей. Как следует из литературного обзора работ по этой тематике, попытки поверхностного легирования наиболее часто предпринимались на образцах углеграфитовых изделий, с перспективой их распространения на углеродные катоды в промышленных условиях электролиза криолитоглиноземных расплавов. Причина этих усилий – наличие защитного смачиваемого алюминием покрытия на поверхности катода открывает возможность приблизиться к теоретически возможному расходу электроэнергии на получение 1 кг алюминия – 6,3 кВт·ч. Коммерческое продолжение лабораторных исследований во всех случаях отсутствовало.

В этой связи предпринята попытка создания смачиваемых покрытий на углеродном катоде методом электрохимического осаждения. Преследовались следующие цели:

- Получение эффекта смачивания углеродного катода.
- Отработка режимов и параметров синтеза TiB_2 на поверхности и в приповерхностном слое углеродного катода в условиях электролиза криолитовых расплавов.

Исходя из поставленной задачи и учитывая результаты предыдущих работ, проводились систематические исследования с изменением параметров процесса электролиза по трем направлениям:

1. *Последовательное электроосаждение компонентов соединения из криолитового расплава*
2. *Борирование углеродтитанового катода*
3. *Борирование примесей тугоплавких металлов в объеме жидкого алюминия.*

Параметры процесса электролиза, такие как состав основы расплава и концентрация электроактивных компонентов, плотность тока, температура, материал подложки и другие должны оставаться в разумных пределах вариации промышленных составов электролита, материалов электродов и параметров процесса электролиза алюминия. По этой причине необходим предварительный теоретический прогноз вероятности электроосаждения целевых компонентов на углеродном катоде.

3.1 Термодинамическая вероятность электроосаждения элементов на катоде

Для обсуждения и интерпретации кинетических особенностей электрохимического осаждения элементов требуются сведения об уровнях напряжения электролиза, при которых достигается тот или иной потенциал разложения соответствующего электроактивного компонента электролита в конкретных условиях эксперимента. Стандартной процедурой на этом пути

является теоретическая оценка потенциалов разложения оксидов на углеродных электродах и сравнение их с имеющимися в литературе данными. Предполагая концентрации оксидов в криолитовом расплаве доведенными до насыщения, их активность в электролите принималась за единицу. Тогда расчет напряжения разложения оксидов или их комплексов проводится по известному уравнению:

$$E_p^0 = \frac{\Delta G_R^0}{n \cdot F} \quad (3.1)$$

в котором ΔG_R^0 – изменение стандартной энергии Гиббса реакции, Дж/моль; n – число электронов, участвующих в реакции; $F = 96486$ Кл/моль постоянная Фарадея.

Таблица 3.1 – Напряжение разложения оксидов E_p^0 в стандартном состоянии при 1300 К

Реакции (криолитовый расплав, графитовые электроды)	ΔG_R^0 , кДж	E_p^0 , В
$TiO_2 + 1/4C = 1/2Ti_2O_3 + 1/4CO_2$	26,98	-0,280
$TiO_2 + 1/2C = TiO + 1/2CO_2$	91,21	-0,473
$Ti + 2B = TiB_2$	-303,00	-0,493
$V_2O_3 + 3/2C = 2V + 3/2CO_2$	290,24	-0,501
$B_2O_3 + 3/2C = 2B + 3/2CO_2$	362,44	-0,626
$Na_2B_4O_7 + 3/2C = 2NaBO_2 + 2B + 3/2CO_2$	391,48	-0,676
$Al_4B_2O_9 + 3/2C = 2Al_2O_3 + 2B + 3/2CO_2$	419,26	-0,724
$SiO_2 + C = Si + CO_2$	282,04	-0,731
$Na_2B_4O_7 + 7/2C = 2Na + 4B + 7/2CO_2$	1058,14	-0,783
$TiO_2 + C = Ti + CO_2$	311,65	-0,807
$NaBO_2 + C = Na + B + CO_2$	333,33	-0,864
$Na_2B_4O_7 + 3C = Na_2O + 4B + 3CO_2$	1020,31	-0,881
$Ti_2O_3 + 3/2C = 2Ti + 3/2CO_2$	569,35	-0,983
$CaTiO_3 + C = CaO + Ti + CO_2$	381,19	-0,988
$Al_4B_2O_9 + 9/2C = 4Al + 2B + 9/2CO_2$	1755,39	-1,011
$Ca_3(BO_3)_2 + 3/2C = 3CaO + 2B + 3/2CO_2$	602,03	-1,040
$2NaBO_2 + 3/2C = Na_2O + 2B + 3/2CO_2$	628,83	-1,086
$TiO + 1/2C = Ti + 1/2CO_2$	220,44	-1,142
$Al_2O_3 + 1,5C = 2Al + 1,5CO_2$	668,06	-1,154
$CaTiO_3 + 3/2C = Ca + Ti + 3/2CO_2$	681,34	-1,177
$Ca_3(BO_3)_2 + 3C = 3Ca + 2B + 3CO_2$	1502,50	-1,297
$Ca + 6B = CaB_6$	-533,81	-1,332
$MgO + 1/2C = Mg + 1/2CO_2$	260,57	-1,350
$CaO + C = Ca + 1/2CO_2$	310,11	-1,607
$CaTiO_3 + 1/2C = Ca + TiO_2 + 1/2CO_2$	369,70	-1,915
$Ca_3(BO_3)_2 + 3/2C = 3Ca + B_2O_3 + 3/2CO_2$	1140,06	-1,969

Как следует из расчетов, при достижении напряжением электролиза потенциала разложения Al_2O_3 , на углеродном катоде совместно с алюминием будет восстанавливаться Ti и B, в том числе из комплексных оксидов. Потенциал синтеза боридов титана и кальция рассчитан по разнице между величинами их деполяризации и потенциалами разложения соответствующих оксидов TiO_2 и CaO .

Значение рассчитанного нами потенциала разложения Al_2O_3 совпадает с расчетной величиной авторов [330], поскольку использовались одинаковые справочные данные [331]. В некоторых случаях применялись термодинамические параметры из [321, 332, 333,] и результаты расчетов [334, 335]. В связи с различными источниками справочных параметров будет интересным сравнить полученные нами значения с литературными расчетными и экспериментальными данными.

Таблица 3.2 – Напряжения разложения алюминия, титана и бора

Авторы	Метод	Расплав криолитовый	T, °C	$E^0_{Al^{3+}/Al}$ В	$E^0_{Ti^{4+}/Ti}$ В	$E^0_{B^{3+}/B}$ В	ΔE_{Al-Ti} В	ΔE_{Al-B} В
Grjotheim К. [336]	Расчет Pt/ O_2	Al_2O_3 насыщение $\frac{1}{2}Al_2O_3 = Al + \frac{3}{4}O_2$	977	-2,210				
Zhuxian Qiu. [320]	Расчет Pt/ O_2	Al_2O_3 и B_2O_3 (насыщ.)	1000	-2,196	-	-1,638	-	0,558
Deviatkin S.V. [280]	Расчет Pt/ O_2	Al_2O_3 и TiO_2 (насыщ.), B_2O_3 (0,2 %)	1050	-2. 196	-1.848	-1.770	0,348	0,426
Grjotheim К. [336]	Расчет Графит	Al_2O_3 насыщение $\frac{1}{2}Al_2O_3 + \frac{3}{4}C = Al + \frac{3}{4}CO_2$	977	-1,180				
Ветюков М. М. [328]	Расчет Графит	Al_2O_3 насыщение $Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$	1000	-1,153				
Qiu, Z. [337]	Экспер Графит	1 мас. % Al_2O_3 0.5 мас. % TiO_2	1050	-1.150	-0.820	-	0,330	-
Raj S. C. [304]	Экспер Графит	Al_2O_3 (1%)- B_2O_3 (0,2 %) Al_2O_3 (1%)- TiO_2 (0,2%)	1050	**	**	**	0,300*	0.600*
Наши расчеты	Расчет Графит	Al_2O_3 , B_2O_3 и TiO_2 (насыщение)	1027	-1,154	-0,807	-0,626	0,347	0,528

*ΔE – разность между стандартными потенциалами разложения двух компонентов.
*- По пикам анодного растворения.
**- Не определены из-за концентрационной поляризации катода.*

Результаты наших расчетов близки к расчетным и экспериментальным значениям немногочисленных литературных данных. Особенно важно получение сведений о напряжении разряда ионов B^{3+} , Ti^{4+} и Al^{3+} из оксидных комплексов.

Одновременно необходимо учитывать возмущения общей динамики напряжения эксперимента явлениями деполяризации электродных процессов (ΔE_{Dep}). Эти явления возникают при совместном разряде целевых и сопутствующих электроактивных элементов с последующими процессами сплавообразования, реагирования и растворения продуктов этих взаимодействий.



Расчеты производились в соответствии с рекомендациями [338] по формуле:

$$\Delta E_{Dep} = \frac{\Delta G_R^0}{(nl + mk)F} \quad (3.3)$$

где: ΔG_R^0 - изменение стандартной свободной энергии реакции (3.4); n, m - стехиометрические коэффициенты Me и A в составе Me_nA_m ; l, k - заряд ионов Me и A в расплаве (или другой металлический элемент в случае образования интерметаллидов);

Таблица 3.3 – Процессы с деполяризующим эффектом при 1300К

Реакция	ΔG_R^0 , кДж	ΔE_{Dep} , В	Ссылка
$6Ti + 5C = Ti_6C_5$	-183,7	0,043	*
$Al + 12B = AlB_{12}$	-174,0	0,046	[338]
$4B + C = B_4C$	-58,1	0,050	[338]
$3Ti + Al = Ti_3Al$	-84,1	0,058	[338]
$Al + 2B = AlB_2$	-54,9	0,063	[338]
$3Ti + 2C = Ti_3C_2$	-163,9	0,085	*
$Ti + 3Al = Al_3Ti$	-118,0	0,094	[338]
$Ti + Al = TiAl$	-65,3	0,097	[338]
$Ca_3(BO_3)_2 + 2Al = 3CaO + 2B + Al_2O_3$	-66,0	0,114	-
$CaO + 2/3Al = Ca + 1/3Al_2O_3$	-136,0	0,117	**
$TiO_2 + 1/3Ti = 2/3Ti_2O_3$	-73,8	0,128	
$TiO_2 + 1/3Al = 1/2Ti_2O_3 + 1/6Al_2O_3$	-90,6	0,134	-
$2Ti + C = Ti_2C$	-156,5	0,135	*
$TiO_2 + 4/3Al = Ti + 2/3Al_2O_3$	-139,9	0,145	-
$SiO_2 + 4/3Al = Si + 2/3Al_2O_3$	-169,6	0,176	-
$Na_2B_4O_7 + 2Al = 2NaBO_2 + 2B + Al_2O_3$	-276,6	0,239	-
$Ti + C = TiC$	-196,1	0,254	*
$B_2O_3 + 2Al = 2B + Al_2O_3$	-305,6	0,264	-
$Ca + 6B = CaB_6$	-533,8	0,275	-
$Ti + 2B = TiB_2$	-303,0	0,314	[338]
$V_2O_3 + 2Al = 2V + Al_2O_3$	-377,8	0,326	-
$Na_2B_4O_7 + 14/3Al = 2Na + 4B + 7/3Al_2O_3$	-494,4	0,366	-
Расчеты [338] проведены для 1273К			
*- расчеты проведены с использованием данных [339, 340]			
**- расчеты проведены с использованием данных [332]			

Теперь с известными данными напряжения разложения (E_p^0) различных соединений бора, титана и алюминия можно проводить анализ процессов электролиза по фиксированной динамике напряжения эксперимента. Для этого используем известное уравнение напряжения U на электролизной установке:

$$U = E_p^0 + \eta_c + \eta_A + I \times (R_A + \frac{1}{K} \times \frac{d_{K-A}}{S_{эл}} + R_K + R_{bar}) \quad (3.4)$$

где,

E_p^0 – потенциал разложения электроактивного компонента электролита, В; η_A – анодное перенапряжение, В; η_c – катодное перенапряжение, В; I – ток на электролизной ячейке, А; R_A – сопротивление анодного узла, Ом; K – удельная электропроводимость электролита, См/м; d_{K-A} –

междуполусное расстояние катод-анод, м; $S_{эл.}$ – площадь поперечного сечения электролита, м²; R_K – сопротивление катодного узла, Ом; R_{bar} – сопротивление ошиновки, Ом.

Перенапряжения включают сумму четырех составляющих:

- Заряд двойного электрического слоя
- Заряд диффузионного переноса между объемом электролита и поверхностью
- Химические реакции в расплаве или на поверхности
- Реакция кристаллизации.

Все эксперименты проводились на одной установке, с одинаковым составом основы электролита и $d_{к-А}$. Это предполагает, что сумма омической составляющей напряжения будет изменяться только с изменением прилагаемого к ячейке тока. Кроме того, в первом приближении считаем, что перенапряжение перехода (заряд двойного слоя), перенапряжение реакции в расплаве или на поверхности электродов и перенапряжение диффузии в течение эксперимента не изменяются. Тогда напряжение экспериментов будет изменяться только при изменении плотности тока и электроактивной добавки в криолитовой основе расплава:

$$U = E_p^0 + (\eta + I \cdot \Sigma R_i) = E_p^0 + const \quad (3.5)$$

Чтобы расширить возможности анализа, допускаем, что эти положения сохраняются и для различных экспериментов в одинаковых условиях. Тогда разница между двумя уровнями (площадками) напряжения эксперимента будет характеризоваться разницей между двумя напряжениями разложения электрохимических процессов:

$$\Delta U_{экспер.} = |U_2 - U_1| = |E_p^2 - E_p^1| = \Delta E_p^0 \quad (3.6)$$

Эти упрощения и допущения не могут использоваться в качестве аналитического инструмента для описания академической электрохимии процессов электролиза криолитоглиноземных расплавов. Но в нашем случае, эти простые арифметические соображения позволяют оценить напряжение разложения неизвестного процесса. Например,

$$E_p^2 = E_p^1 + \Delta U \quad \text{при известном } E_p^1 \quad (3.7)$$

Но главное, равенство (3.6)

$$\Delta U_{эксперим.} \approx \Delta E_p^0$$

может служить подтверждением предполагаемого катодного процесса.

Добавим, что этим уравнением и перечисленными допущениями исследователи пользуются при отсутствии или невозможности получения данных о стандартных потенциалах разложения в электрохимических системах, например в известной работе [304].

Результаты термодинамических расчетов (Таблица 3.1) свидетельствуют о высокой вероятности совместного с алюминием разряда сопутствующих примесей и предрасположенностью оксидов титана образовывать промежуточные формы, которые могут пассивировать электрод.

Явление интенсивного образования сложных оксидных комплексов (осадков) следует ожидать при использовании в составе электролита оксидов многозарядных элементов (например, TiO_2 , B_2O_3 , SiO_2 и др.), предрасположенных к образованию соединений промежуточных стадий окисления и их оксифторидных комплексов, образующихся при взаимодействии с криолитом. Поскольку образование осадка низших форм наблюдается при восстановлении оксидов весьма различных по свойствам многозарядных элементов, это позволило авторам [287, 288] допустить универсальность механизма их восстановления из криолита. В общем виде его можно описать следующим образом



Процессу перезаряда предшествует реакция образования электроактивных частиц (стадия А). Исходные электроактивные формы $Me(Z)$ диффундируют в двойной электрический слой католита с последующим ступенчатым восстановлением до $Me(Z-n)$. Например, ионы бора и титана в промежуточных степенях окисления довосстанавливаются до элементарного состояния, который адсорбируется/абсорбируется углеродной поверхностью или растворяется в катодном алюминии. В этом случае устанавливается динамическое равновесие



при котором потенциалы стадий перезаряда исходных комплексов и восстановления промежуточных форм до элементарного состояния сближаются. Растворимость соединений $Me(Z-n)$ чрезвычайно мала в криолитовых расплавах. Поэтому, при смещении равновесия (1) или (2) вправо, соединения металлов в промежуточных степенях окисления будут накапливаться в электролите во взвешенном состоянии и в виде осадков (стадия В). Если содержание элемента в криолите не превышает растворимость низших форм, стадия В не наблюдается и заряд проходит без осложнений, осуществляется максимально полное восстановление элемента на катоде.

Другим вариантом комплексообразования предполагаем вероятное взаимодействие присутствующих в электролите оксидов до образования следующих комплексов:

Реакции комплексообразования	ΔG°_{1300K} , кДж
$3CaO + B_2O_3 = 3CaO \times B_2O_3 = Ca_3(BO_3)_2$	-239,59
$2Al_2O_3 + B_2O_3 = 2Al_2O_3 \times B_2O_3 = Al_4B_2O_9$	-56,82
$TiO_2 + CaO = CaO \times TiO_2 = CaTiO_3$	-69,53
$TiO_2 + Al_2O_3 = Al_2O_3 \times TiO_2 = Al_2TiO_5$	-40,28*

* - по данным [341]

Добавим также, что в работах [321, 329] имеются указания на способность частичек, суспендированных в электролите в виде коллоидных мицелл или кристаллов, заряжаться в электрическом поле и перемещаться к электродам в результате электрофореза и тепловой

конвекции. Это явление может быть причиной образования плотного слоя осадка на катоде, который будет не только пассивировать углеродную поверхность, но и создавать условия для замыкания катода на анод. В первом случае напряжение на ячейке будет увеличиваться, во втором – уменьшаться в процессе электролиза.

3.2 Подготовка электролизного эксперимента

Для проведения экспериментов использовались угляграфитовые или углеродтитановые образцы с размерами $\varnothing = 30$ и $h = 50$ мм. В основе исходного расплава применялись криолит технической чистоты с к.о.=1.78 или фтористые натрий и алюминий химической чистоты. В качестве добавок применялись глинозем, оксид титана и борсодержащие компоненты химической чистоты в количестве 3÷5 мас. % в исходном составе электролита. Для поддержания их концентрации в процессе электролиза на определенном уровне через каждые 2-3 часа осуществлялись их добавки в количестве 0,2÷0,5 мас.%. Все эксперименты проводились при 965÷970°C в электролите с к.о.=2.5 в электролизной установке ООО «Элтер» (г. Красноярск, РФ), схема которой представлена на Рисунок 3.1. Установка подключалась на электролиз с постоянной продувкой атмосферы ячейки аргоном. После опыта катод извлекался из ячейки.

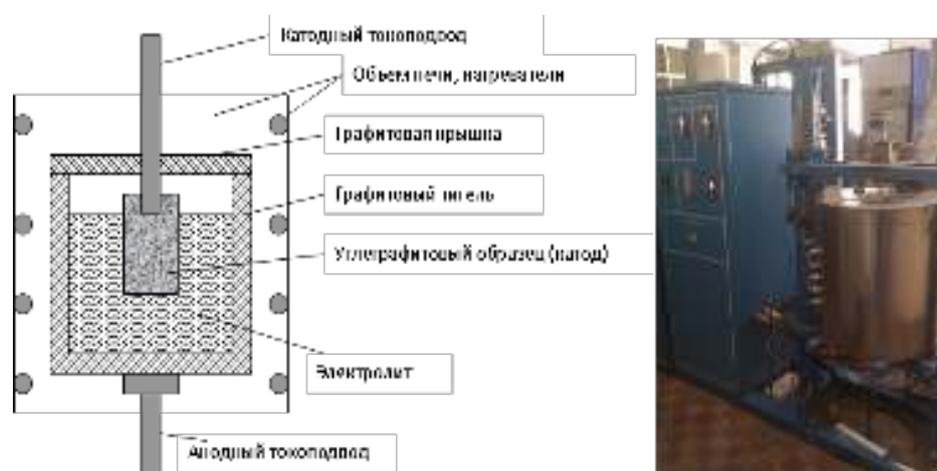


Рисунок 3.1 – Схема и фото электролизной ячейки

С целью подбора параметров электроосаждения проведено более 40 экспериментов методом последовательного электроосаждения и более 30 экспериментов борирования углеродтитанового катода. В первом случае применялись угляграфитовые образцы (серия УГ), изготовленные из катодных блоков НовЭЗ марки Н-2. Основные характеристики образцов представлены в таблице ниже.

Наименование показателя образцов	Единицы измерения	Значение
Действительная плотность	г/см ³	1,95 – 1,98
Кажущаяся плотность	г/см ³	1,56 – 1,57
Пористость	%	~20
Удельное электросопротивление	мкОм·м	29 - 32

ТКЛР при $t = (20-520^{\circ}\text{C}), 10^{-6}$	K^{-1}	3,1 – 3,3
Предел прочности на сжатие	МПа	~35
Теплопроводность	Вт/м·К	12 - 14
Зольность	%	~2

При борировании углеродтитанового катода (серия УТ) образцы изготавливались в лабораторных условиях электродного завода или заводской лаборатории с добавлением в шихту металлического титана в виде порошка. Обе методики электролиза проводились в гальваностатических условиях при плотностях тока $0,7-1,3 \text{ A/cm}^2$ и междуполосном расстоянии МПР = 30÷34 мм.

После извлечения из расплава образцы фотографировались, механически очищались от электролита для отбора проб на рентгенофазовый анализ и подготовки шлифов для электронной микроскопии. От образцов после испытаний отбирались следующие пробы:

- Слой электролита с поверхности катода после его извлечения из ячейки (для рентгенофазового РФА и рентгеноспектрального РСА анализов);
- Приповерхностный 1-2 мм слой катода в виде порошка (для РФА и РСА);
- Электролит из объема ячейки в процессе электролиза или в кусковом виде после окончания опыта (для РФА и РСА) – выборочно;
- Осадок из ячейки после окончания опыта (для РФА и РСА) – выборочно;
- Шлифы сечений образца (для рентгеноструктурного микроанализа РСМА на электронном микроскопе).

3.3 Инструментальный анализ образцов

Рентгенофазовый анализ

При проведении исследований ставилась задача определить элементный и фазовый состав образцов. В связи с отсутствием стандартов для этой цели использовались без эталонные методы рентгенофазового (РФА) и рентгеноспектрального (РСА) анализов. Для обеспечения достоверности и необходимой точности данных РФА и РСА производилось сопоставление количественного элементного состава образцов, рассчитанного из фазовых концентраций, с данными количественного РСА.

Съемка рентнограммы осуществлялась на автоматизированном рентгеновском дифрактометрическом оборудовании фирмы Shimadzu XRD-6000 (излучение $\text{CuK}\alpha$, графитовый монохроматор). В связи с отсутствием стандартов для количественного анализа фазового состава, РФА проводился с использованием информационно-поисковой системы рентгенофазовой идентификации материалов (ИПС РФИ), совмещающей качественный и полуколичественный (по методу «корундовых чисел») анализ.

Съемка рентгенограмм для РСА осуществлялась на автоматизированном волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре фирмы Shimadzu XRF-1800. Для полуколичественного РСА применялся метод фундаментальных параметров.

Рентгеноструктурный микроанализ или SEM-EDS анализ

Производился рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) поверхности образцов на следующие элементы:

B	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti
---	---	---	---	---	----	----	----	----	---	---	----	---	----	----

Для проведения исследования на комплексе пробоподготовки с помощью набора шлифовальных бумаг и алмазных суспензий различной зернистости на образцах изготовлены шлифы необходимого качества.

Микроструктура исследовалась на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 7001F (Япония) в обратноотраженных (композиционном контрасте) и во вторичных электронах при увеличениях $\times 55$, $\times 200$, $\times 500$, $\times 1000$. Рентгеноспектральный микроанализ РСМА и энергодисперсионный микроанализ ЭДС (SEM-EDS анализ) и ЭДС-картирование (EDS-mapping) выполнены на энергодисперсионном спектрометре Oxford Instruments (Великобритания).

Исследование микроструктуры проводили на ускоряющем напряжении 10 кВ, со средним probe current = 8, work distance - 6-10 мм. Энергодисперсионный микроанализ проводили на ускоряющем напряжении 10 кВ, для которого выбирали максимальный probe current - 18, work distance - 10 мм.

Химический состав определяется по энергии квантов характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого пучком электронов в исследуемом материале. Анализ может производиться в точке, по линии, по площади.

Пояснения к представляемым результатам:

- Spectrum — это спектр анализируемых элементов, полученный в конкретной точке.
- Line Spectrum (линия на микроструктуре) – точечные спектры, полученные по линии с определенным шагом.
- Исследование микроструктуры и картирование проведено с одного участка поверхности образца.

Анализ результатов исследований подразумевает обнаружение совместного присутствия в анализируемых точках титана и бора, а также количественного (по данным ЭДС анализа) и качественного (визуально по картам) распределения этих элементов по рассматриваемой области шлифа. Формула соединения может быть ориентировочно определена по соотношению элементов, выраженных в атомных процентах.

3.4 Последовательное электроосаждение компонентов диборида титана

Предполагается, что легирование и образование смачиваемого покрытия в промышленных условиях будет происходить только на поверхности углеродного катода, в ограниченные сроки

пускового периода и с высокими концентрациями титана и бора в электролите. На первом этапе, имеющем целью выравнивание неоднородной поверхности углеродного композита, и подготовка ее к борированию, идет образование карбида титана TiC . На следующем этапе борирование будет приводить к образованию соединений в тройной системе $Ti - B - C$. Слой этих соединений будет располагаться на поверхности и иметь хорошую адгезию к углеродному катоду за счет связей $Ti - Ti$ и $C - C$.

Способ последовательного электроосаждения может применяться в пусковой период электролизёра для инициации смачивания катодной поверхности алюминием. Бор, его оксиды или соли в соответствующих количествах вводятся в электролит с загружаемым пусковым сырьем.

В представленных сериях экспериментов последовательно подбирались состав и параметры процесса создания смачиваемого покрытия на поверхности углеродного катода. В исходную сухую шихту электролита и непосредственно в расплав в течение экспериментов вводились электроактивные ионы B^{3+} , Ti^{4+} и Al^{3+} в различных количествах с приложением различных параметров электролизного процесса.

В попытках реализации этого процесса в лабораторных условиях было замечено, что стабильность электролиза зависит от начального качества поверхности углеграфитовых катодов, которые изготавливались фрезерованием до установленных размеров. То есть, макро-дефекты от инструмента в виде борозд, вскрытой пористости, задиров, наплывов влияли на динамику напряжения в течение всего эксперимента. Чтобы минимизировать это влияние, для экспериментов отбирались образцы катодов с визуально качественной, гладкой поверхностью. В некоторых случаях осуществляли полировку поверхности с последующей ее очисткой и отмывкой.

3.4.1 Результаты эксперимента

Для начала анализа результатов поверхностного легирования необходимо определить экспериментальное напряжение разложения одного из электроактивных элементов. Это можно сделать в условиях опыта, при которых происходит только запланированный процесс.

Попытка создания таких условий предпринята при плотности тока $0,82 \text{ A/cm}^2$ в эксперименте УГ1, в исходной шихте которого на основе технического криолита в существенных количествах содержались оксиды алюминия и бора. В течение 18 часов эксперимента никаких добавок компонентов не производилось.

№	Исходный состав электролита				Добавки в течение опыта				Параметры		
	Основа	Al_2O_3	TiO_2	$Na_2B_4O_7$	Al_2O_3	TiO_2	$Na_2B_4O_7$	t, час.	τ , час.	j, A/cm^2	T, °C
УГ1	криолит	5	-	4	-	-	-	-	18	0,82	970

Прежде всего обратим внимание на эффект, который повторялся практически во всех наших экспериментах. Динамика напряжения на начальной стадии электролиза (1-2 часа) в той или иной степени связана с его снижением на 100-300 мВ или с резкими хаотичными колебаниями. По нашему мнению, это связано с десорбцией кислорода, изначально хемосорбированного поверхностью анода (тигля), по реакции.



Именно этот процесс определяет величину начального анодного перенапряжения ($\eta_{н.а.}$), которое с течением времени уменьшается до стационарного η_a , соответствующего процессам транспорта ионов кислорода к аноду, его окисления и распада промежуточных кислород-углеродных комплексов.

Текущее напряжение опыта, после снятия 300-350 мВ перенапряжения десорбции кислорода (адсорбированного тиглем-анодом), устанавливается на отметке около 3,020 В.

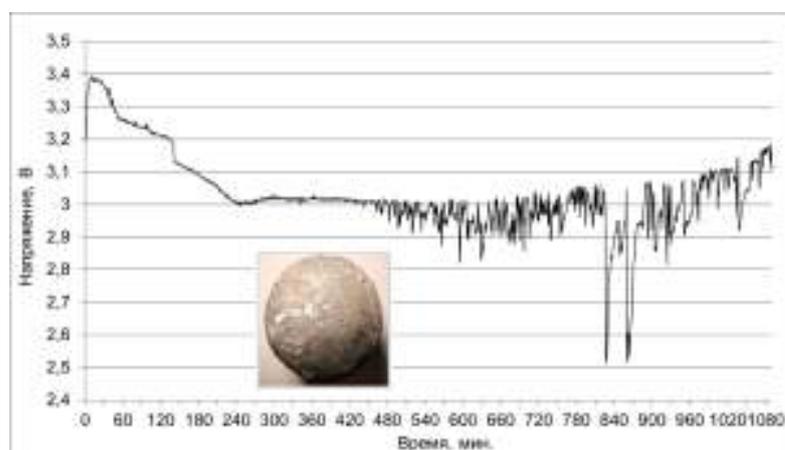


Рисунок 3.2 – Динамика напряжения процесса электролиза УГ1

Для интерпретации процессов, которые происходили в этот стабильный период электролиза при 3,020 В, привлечем конечные результаты опыта. После извлечения из ячейки в конце эксперимента на поверхности катода обнаружены вкрапления и мелкие капли алюминия. На торце образца небольшой участок слившихся капель металла. При этом алюминия на образце всего 0,5 граммов, а на дне тигля 9,5 граммов. Незначительное количество алюминия металлического (выход по току около 7%) обусловлено схемой ячейки: анод снизу, катод сверху. При такой конфигурации ячейки большое количество алюминия переходит в раствор. Значительная часть окисляется анодными газами, другая расходуется на реакции восстановления присутствующих компонентов или примесей в объеме электролита. С другой стороны, эти компоненты в виде растворенных оксидов могут взаимодействовать с металлическим алюминием на поверхности катода.



Рисунок 3.3 – Внешний вид катода УГ1 после извлечения из ячейки

РФА поверхности катода, кроме составляющих электролита (в том числе 0,35 мас. % CaF_2), обнаружил Al металлического 4,35 мас. %, карбида алюминия 12,8 мас. % и 1,13 мас. % CaB_6 .

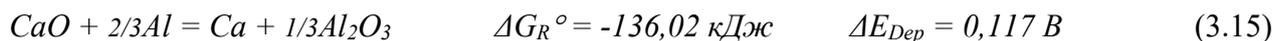
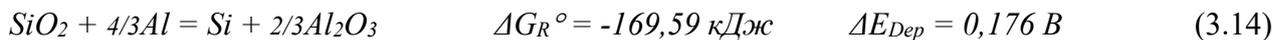
Наличие алюминия металлического в ячейке и состав продуктов означает, что в течение всего эксперимента на катоде доминировал процесс восстановления алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3/2\text{C} = 2\text{Al} + 3/2\text{CO}_2$ с одновременным разрядом на его поверхности бора с более положительным напряжением разложения оксида $\text{B}_2\text{O}_3 + 3/2\text{C} = 2\text{B} + 3/2\text{CO}_2$.

Очевидно, что активные атомы бора и алюминия взаимодействовали с углеродом поверхности до образования их карбидов:

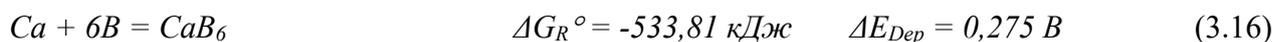


Но поскольку эти соединения не обладают смачивающими свойствами по отношению к алюминию, восстанавливаемый металл с катода капал на дно тигля.

Продолжается этот процесс при 3,020 В в стабильном режиме только до 450 минуты, после чего переходит в режим флуктуации напряжения с изменяющейся амплитудой 0,100→0,185→0,245→0,185 В. Это явление не связано с истощением электролита по электроактивным ионам (Al^{3+} или B^{3+}) и переходом процесса электролиза в режим концентрационной поляризации, поскольку увеличения напряжения не происходило до значений разряда наиболее электроотрицательных ионов, например Ca^{2+} . Тогда можно предположить, что наличие на катоде капель алюминия инициирует взаимодействие присутствующих в расплаве оксидов, например:



А поскольку взаимодействие происходит на поверхности дисперсных частиц или мелких капель алюминия, этот деполяризующий эффект не постоянен и вызывает флуктуацию напряжения. Кремний и кальций частично растворяются в алюминии, частично учувствуют во взаимодействиях в около- или на катодной поверхности с другими элементами. В частности, взаимодействие кальция с бором или карбидом бора на поверхности катода объясняет присутствие их соединения в количестве 1,13 мас. % CaB_6 :



И эти процессы с деполяризующим катодным эффектом также вносят вклад в увеличивающееся колебание напряжения.

Таким образом, с известной долей логических рассуждений, мы установили напряжение электролиза, при котором достигается потенциал разложения Al_2O_3 в условиях наших экспериментов. На данном этапе это только предположение, которое требует подтверждения в последующих опытах. Тем не менее, установленный уровень 3,020 В напряжения в системе при плотности тока $0,82 \text{ A/cm}^2$ соотносится с потенциалом разряда ионов алюминия $E^0_{Al^{3+}/Al} = -1,154 \text{ В}$ и является основанием для начала анализа процессов электролиза по представленному ранее критерию $\Delta U_{\text{эксперим.}} \approx \Delta E^0_p$.

Очевидно, что при бóльших или меньших плотностях тока электрохимических процессов напряжение в системе, при котором будет достигаться потенциал разложения Al_2O_3 , будет располагаться на меньшем или большем уровнях.

В экспериментах УГ2 и УГ3, в которых исследовалось изменение концентрации TiO_2 в течение электролиза при различных плотностях тока, применялись электролиты на различной основе: состав УГ2 приготовлен на основе криолита технического с $ko=1.78$, а шихта электролита УГ3 составлялась на основе NaF и AlF_3 марки ч.д.а.

№	Исходный состав электролита				Добавки в течение опыта			Параметры		
	Основа	Al_2O_3	TiO_2	$Na_2B_4O_7$	Al_2O_3	TiO_2	t, час.	τ , час.	j, A/cm^2	T, °C
УГ2	криолит	-	3	-				20	1,3	990
УГ3	NaF/AlF_3	-	3	-				18	0,82	990

Процесс электролиза УГ3 происходит стабильно в течение всего эксперимента при напряжении около 2,130 В. При этом содержание TiO_2 в электролите в течение 14 часов (840 минут) уменьшилась с исходных 3,3 до 0,6 мас.%. Концентрация Ti_2O_3 за этот период находилась в узких пределах $0,3 \div 0,2 \text{ мас.}\%$.

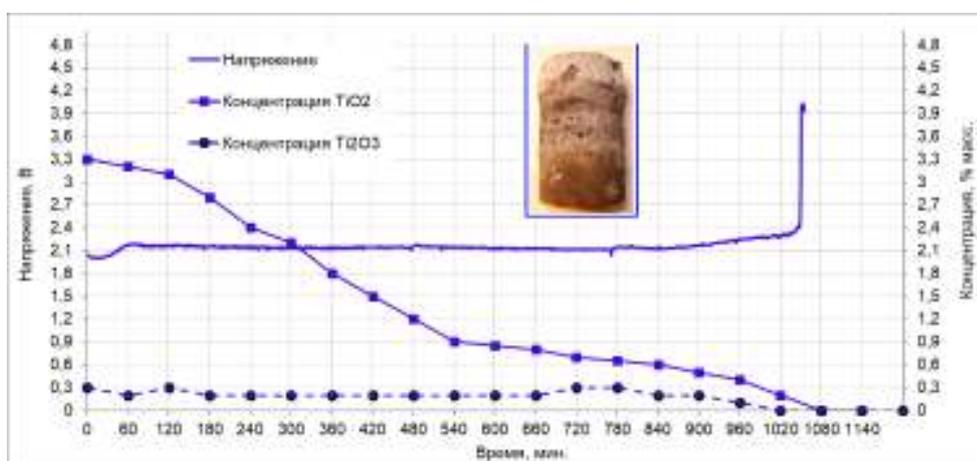
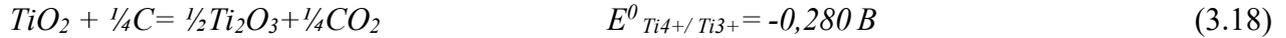


Рисунок 3.4 – Динамика напряжения и концентрации электроактивных компонентов в УГ3

Плавное увеличение напряжения от 2,130 до 2,340 В (0,210 В), свидетельствующее об увеличивающемся дефиците электроактивных ионов, начинается только после снижения

содержания TiO_2 в электролите ниже 0,6 мас. % (см. Рисунок 3.4). На этот же период от 840 до 1020 минуты приходится снижение и исчезновение в составе электролита Ti_2O_3 . В результате происходит резкое увеличение напряжения эксперимента до 4,000 В, после которого эксперимент был остановлен.

Таким образом, динамика концентраций TiO_2 и Ti_2O_3 и напряжения электролиза (Рисунок 3.4) свидетельствуют о частичном восстановлении оксида титана на катоде



Кроме того, в электролите, непосредственно примыкающем к углеродной поверхности, методом РФА обнаружено 2,12 мас. % TiO , образование которого термодинамически вероятно по реакции:



Косвенным подтверждением предположения о процессах перезаряда ионов титана $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$ может служить внешний вид образца после опыта и результаты РФА. В поверхностном слое катода кроме 1,17 мас. % Ti обнаружены 1,34 мас. % TiN и 6,25 мас. % $Ti(OCN)$, которые могли образоваться в период остывания катода и взаимодействия титана и его оксидов с азотом атмосферы.



После извлечения из ячейки



После очистки от осадка

Рисунок 3.5 – Внешний вид катода УГЗ

Проверить или подтвердить предположение о процессе $Ti(VI) \rightarrow Ti(III)$ можно сравнением разности стандартных потенциалов (по абсолютной величине) и напряжений для известных и предполагаемых процессов при одинаковых условиях проведения эксперимента. В данном случае, известными из предыдущего опыта УГ1 являются стандартный потенциал разложения Al_2O_3 (расчет) и соответствующее ему напряжение электролиза 3,020 В при плотности тока 0,82 А/см². Если от этих известных значений вычесть стандартные потенциалы предполагаемых процессов и текущее напряжение, то получим разности для сравнения $\Delta U_{\text{эксп.}}$ и ΔE_p .

Реакции УГЗ при 0,82 А/см ²	$ E^0_{\text{Men}+/Me} , \text{ В}$	$U_{\text{эксп}}, \text{ В}$
$Al_2O_3 + \frac{3}{2}C = 2Al + \frac{3}{2}CO_2$	1,154	3,020
$TiO_2 + \frac{1}{4}C = \frac{1}{2}Ti_2O_3 + \frac{1}{4}CO_2$	0,280	2,130
Разность потенциалов	0,874	0,890

Результаты РФА и сравнение разности напряжений теоретических и практических ($\Delta U \approx \Delta E_p$) подтверждает процесс перезаряда $Ti(IV) \rightarrow Ti(III)$, при котором возможно последовательно-параллельное восстановление углеродом $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$. Вероятно, именно пассивирование катода оксидами титана низших валентностей обеспечил стабильное течение процесса электролиза. Но это означает, пассивирующий осадок оксидов титана низших валентностей, с одной стороны, не ограничивал процессы переноса к катодной поверхности, а с другой – являлся буферным источником электроактивных ионов для течения катодного процесса перезаряда $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$.

В эксперименте УГ2, с плотностью тока $1,3 \text{ A/cm}^2$ и 3 мас. % TiO_2 в исходном составе электролита, начало процесса электролиза в течение 6 часов (360 минут) протекает при понижающей тенденции напряжения от 2,740 до 2,690 В. Добавок оксидов титана в течение 20-ти часового эксперимента при 990°C не производилось.

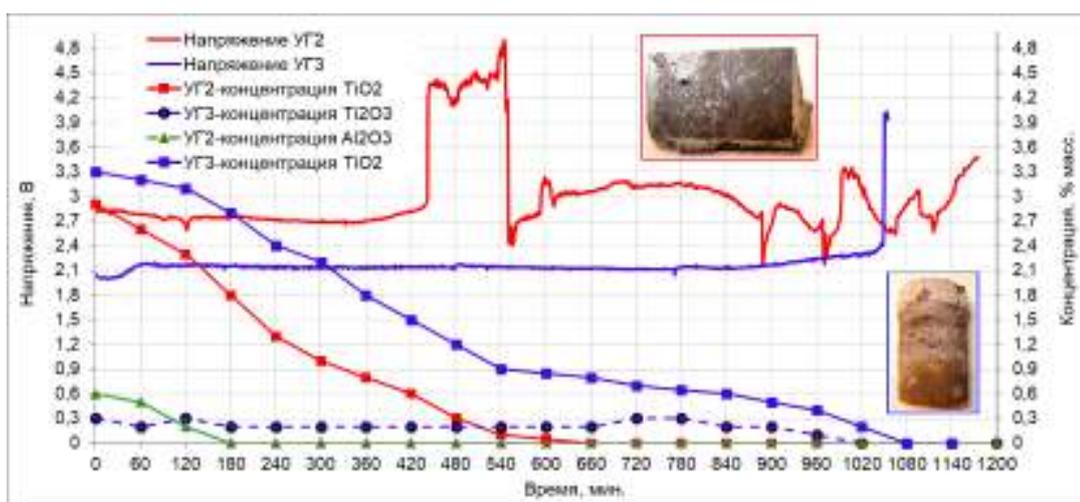


Рисунок 3.6 – Динамика напряжения и концентрации электроактивных компонентов

При ближайшем рассмотрении, после снятия около 100 мВ перенапряжения десорбции кислорода (адсорбированного тиглем), в период с 90 по 180 минуты процесс идет при напряжении около 2,740 В.

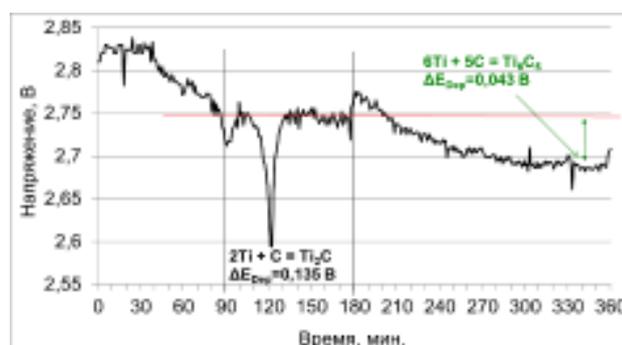
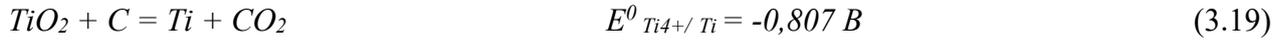


Рисунок 3.7 – Динамика напряжения УГ2 в течение первых 6 часов

Поскольку из электроактивных добавок в существенных количествах в электролите присутствует только титан предполагаем, что при напряжении эксперимента 2,740 В и плотности тока $1,3 \text{ A/cm}^2$ на катоде происходит прямой разряд ионов титана:



Но этот процесс осложнен сопутствующими деполяризационными явлениями карбидообразования. Резкий спад напряжения на 145 мВ на этом участке (90-180 минуты) соответствует теоретической деполяризации в результате процесса (см. Таблица 3.3):



Далее, на участке от 180 до 360 минуты динамика напряжения идет на понижение до 2,690 В, что свидетельствует о совместных процессах восстановления титана $Ti^{4+} + 4e \rightarrow Ti^0$ и развитии катодной деполяризации около 0,050 В, в наибольшей степени соответствующей процессу



В этот период (90-180 минуты) на поверхности формируется карбидтитановый слой, обладающий умеренно смачивающими свойствами по отношению к алюминию.

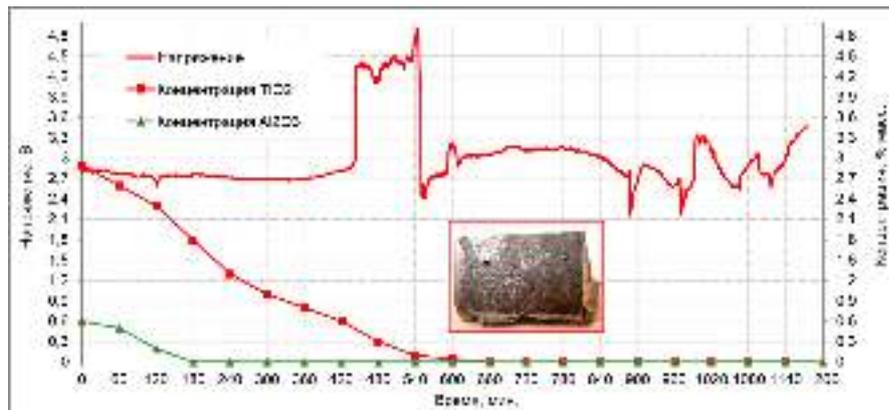


Рисунок 3.8 – Динамика напряжения и концентрации электроактивных компонентов УГ2

Отметим зафиксированную динамику расхода глинозема в исходном электролите УГ2 от 0,6 мас. % до полного его истощения в течение первых 3-х часов (см. Рисунок 3.8). С одной стороны, это свидетельствует о присутствии в составе технического криолита (исходный компонент электролита) примеси Al_2O_3 . А с другой – отсутствие электровосстановления алюминия в этот период можно объяснить присутствием оксида в виде комплекса или расходом свободного оксида алюминия на комплексообразование



или



Дальнейшее снижение содержания TiO_2 в электролите УГ2 (см. Рисунок 3.8) от 0,8 до 0,6 мас. % приводит к плавному увеличению напряжения от 2,690 до 2,860 В (0,170 В). И на это потребовалось 60 минут (от 360 до 430 минуты).

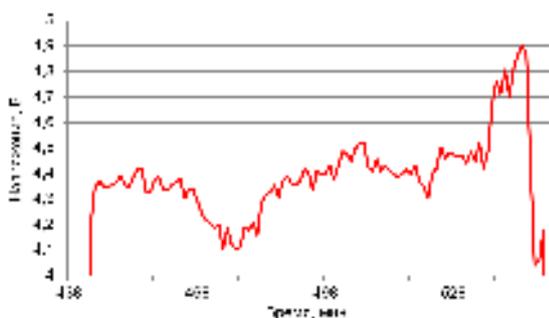


Рисунок 3.9 – Динамика напряжения УГ2 в период разложения электролита

разложению компонентов расплава.

Сравнение стандартных потенциалов разложения компонентов электролита [330] между собой и двух ступеней напряжения дают основания полагать течение следующих процессов:

Реакции УГ2 при 1,3 А/см ²	$ E^0_{\text{Men+}/\text{Me}} $, В	$U_{\text{эксп}}$, В
$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \frac{3}{4}\text{C} = \text{Al} + 3\text{NaF} + \frac{3}{4}\text{CF}_4$	2,520	4,780
$\text{AlF}_3 + \frac{3}{4}\text{C} = \text{Al} + \frac{3}{4}\text{CF}_4$	2,144	4,430
Разность потенциалов	0,376	0,350

Привязка разложения криолита к напряжению разложения титана в наших условиях может служить подтверждением предположения о восстановлении $\text{Ti(IV)} \rightarrow \text{Ti(0)}$ в одну стадию при напряжении процесса электролиза около 2,740 В при плотности тока 1,3 А/см².

Реакции УГ2 при 1,3 А/см ²	$ E^0_{\text{Men+}/\text{Me}} $, В	$U_{\text{эксп}}$, В
$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \frac{3}{4}\text{C} = \text{Al} + 3\text{NaF} + \frac{3}{4}\text{CF}_4$	2,520	4,430
$\text{TiO}_2 + \text{C} = \text{Ti} + \text{CO}_2$	0,807	2,740
Разность потенциалов	1,713	1,690

После периода 1,5 часов работы при высоком напряжении, в течение которого происходит кратковременное повышение температуры и турбулентция расплава, происходит процесс разложения-растворения осадков-комплексов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ и $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$:



Появление оксида алюминия в электролите приводит к возрастанию напряжения до потенциалов его разложения при 3,050 В, а затем и к 3,140 В (среднее 3,095 В). В период работы при этих напряжениях в течение около 4 часов на катоде сформировался слой алюминия, поскольку углеродная поверхность, содержащая соединения Ti-C обладала смачивающими свойствами.

Реакции УГ2 при 1,3 А/см ²	$ E^0_{\text{Men+}/\text{Me}} $, В	$U_{\text{средн. эксп}}$, В
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{C} = 2\text{Al} + \frac{3}{2}\text{CO}_2$	1,154 В	3,095
$\text{TiO}_2 + \text{C} = \text{Ti} + \text{CO}_2$	0,807	2,740
Разность потенциалов	0,347	0,355

Однако этот период восстановления оксида алюминия не стабилен, что наследовано, вероятнее всего, предыдущей историей процессов восстановления титана и его взаимодействием

с материалом катода (3.19), (3.20) и (3.21). Работа катода при повышенном напряжении в течение 1,5 часов, разложении составляющих электролита и его турбуленции могли вызвать растворение свежесформированных карбидов титана и увеличение микродефектности поверхности катода. На такой поверхности организация стабильного процесса восстановления того или иного электроактивного компонента электролита затруднительна. В предельном случае, процесс может выйти из-под контроля с вынужденной его остановкой.



Рисунок 3.10 – Внешний вид катода УГ2 после эксперимента

При извлечении образца из ячейки на погруженной части катода обнаружен слой алюминия. В микроскоп виден тонкий слой электролита между алюминием и катодом. В электролите алюминия не обнаружено, весь алюминий на образце.

Для проверки предположения образования оксидных комплексов проведен опыт УГ4 в течение 24 часов. В расплав на основе криолита технического на 1-м этапе добавляли буру, на втором – оксид титана и на финальной стадии в течение 2-х часов – оксид алюминия.

№	Этап	Исходный состав электролита				Добавки в течение опыта				Параметры			
		Основа	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	t, час.	τ, час.	j, А/см ²	T, °С	
УГ4	1	криолит			5	-	-	0,2	2	11	0,82	980	
	2					-	0,5	-	3	11			
	3					0,2	-	-	1	2			

Через каждые 2 часа из расплава отбирали пробы для контроля состава электролита методом РФА.

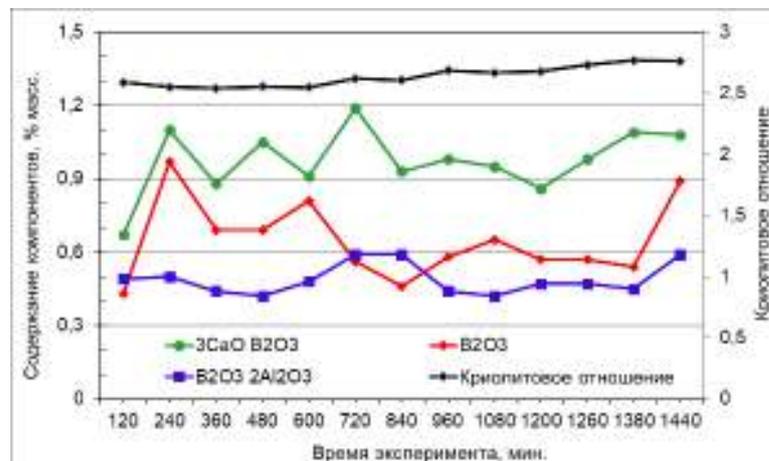
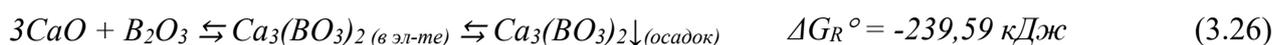


Рисунок 3.11 – Результаты РФА состава электролита в эксперименте УГ4

Как следует из результатов анализа, оксид бора присутствует в расплаве как в свободном виде, так и в комплексах с другими оксидами с самого начала эксперимента после расплавления сухой шихты электролита. Причем, в соответствии с результатами анализа (см. Рисунок 3.11) и свободной энергией реакций





оксид бора имеет предрасположенность образовывать комплексы с CaO, который, как и Al₂O₃ содержится в техническом криолите в виде примесей. Именно соединение 3CaO·B₂O₃ в течение всего эксперимента (исключая финал процесса) имеет наибольшее содержание. Заметим также, что концентрация этих комплексов мало изменяется в течение всего опыта и контролируется, по-видимому, их растворимостью в электролите. Т.е. между комплексами в осадке и в электролите устанавливается динамическое равновесие. И это означает, что они потребляются, другими словами, восстанавливаются на катоде, что находит свое отражение в динамике напряжения электролиза.

В соответствии с этими данными предполагаем, что после включения на электролиз и снятия 100-120 мВ перенапряжения десорбции кислорода (адсорбированного тиглем-анодом), реализуются процессы восстановления бора и алюминия из этих комплексов при напряжении около 2,900 В.

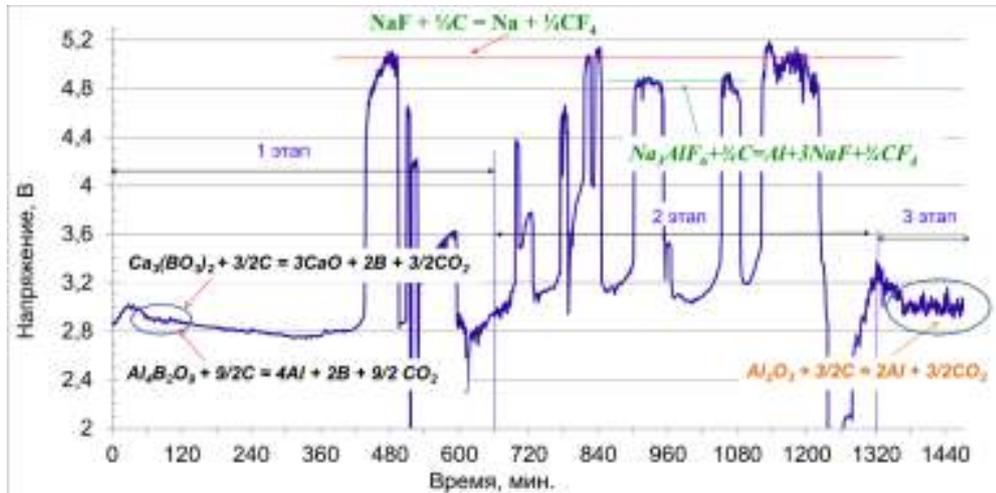


Рисунок 3.12 – Динамика напряжения УГ4

Подтверждением нашего предположения может служить сравнение разности стандартных напряжений разложения и напряжений электролиза:

Реакции УГ4 при плотности тока 0.82 А/см ²	$ E^0_{\text{Мен+}/\text{Ме}} $, В	U _{эксп} , В
$Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$	1,154	3,020
$Ca_3(BO_3)_2 + 3/2C = 3CaO + 2B + 3/2CO_2$	1,040	2,900
Разность потенциалов	0,114	0,120
<i>или</i>		
$Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$	1,154	3,020
$Al_4B_2O_9 + 9/2C = 4Al + 2B + 9/2CO_2$	1,011	2,900
Разность потенциалов	0,143	0,120

Разности потенциалов и напряжений близки, что подкрепляет предположение о восстановлении на обсуждаемом участке эксперимента бора и алюминия из обнаруженных РФА комплексов (Рисунок 3.12).

Но эти процессы в чистом виде происходили в течение 60 минут начального участка, после чего взаимодействие восстанавливаемых компонентов между собой и с материалом катода вызвали устойчивый и усиливающийся деполяризующий эффект основных процессов.

Таблица 3.4 Процессы развивающейся катодной деполяризации

Реакции	ΔG^0_R , кДж	ΔE_{Dep} , В
$Al + 12B = AlB_{12}$	-174,00	0,046
$4B + C = B_4C$	-58,10	0,050
$Al + 2B = AlB_2$	-54,90	0,063
$4Al + 3C = Al_4C_3$	-131,64	0,114
$CaO + 2/3Al = Ca + 1/3Al_2O_3$	-136,02	0,117

На величину развивающейся деполяризации напряжение стабильно снижалось до 2,780-2,800 В (см. Рисунок 3.12), т.е. в конечном итоге на $2,900 - 2,780 = 0,120$ В, что согласуется с теоретической деполяризацией в таблице выше.

Далее, с уменьшением концентрации оксида бора к 6-му часу работы (360 минута, Рисунок 3.11) содержание электроактивных элементов уменьшается до уровня, при котором концентрационная поляризация резко сдвигает потенциал катода в электроотрицательную сторону до значений потенциалов разложения составляющих электролита. Напряжение электролиза возрастает (Рисунок 3.12).

Реакции УГ4 при $0,82 \text{ A/cm}^2$	$ E^0_{Men+/Me} $, В	$U_{эксп}$, В
$NaF + 1/4C = Na + 1/4CF_4$	2,702	5,030
$Na_3AlF_6 + 3/4C = Al + 3NaF + 3/4CF_4$	2,520	4,830
Разность потенциалов	0,182	0,200

Это явление неуправляемого повышения напряжения до разряда наиболее электроотрицательных компонентов обычно объясняется концентрационной поляризацией катода. Но концентрация поставщиков электроактивных компонентов в объеме электролита существенно не изменялась в течение всего эксперимента (Рисунок 3.11). И это дает основания на рассмотрение возможности реализации другого механизма возникновения катодной концентрационной поляризации.

При исследовании углеродных катодов после экспериментов методами электронной микроскопии во всех случаях обнаруживалась высокая микродефектность поверхности.

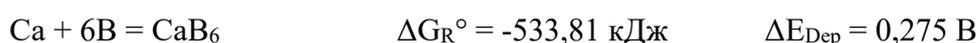
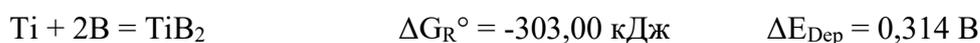


Рисунок 3.13 – EDS карты углеродной поверхности катода после электролиза ($\times 55$)

Развивающаяся исходная физическая неоднородность катода, за счет развития реакций на всей его поверхности (Таблица 3.4) с последующим растворением продуктов реакций, генерирует на микродефектах высокую флуктуирующую плотность тока, то есть действительную плотность

тока, резко увеличивающую скорость процессов разложения электролита на катоде. И это, в свою очередь, создает неизбежный дефицит электроактивных ионов в прикатодном диффузионном слое. Последствия этих процессов – пассивирование катода примесными компонентами и соединениями электролита, обогащение объема расплава и приэлектродного пространства фторидом натрия, локальное повышением температуры плавления расплава в прикатодном пространстве. В результате поверхность не только будет менять свой состав и физическое состояние, но и пассивироваться намерзающим на электроде электролитом, тугоплавкими соединениями примесей.

Турбуленция расплава при повышенном напряжении процесса способствовала растворению оксидных комплексов. По мере накопления ионов Ca^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} и V^{3+} в прикатодном объеме электролита происходило временное снижение напряжения электролиза (нижние площадки) до потенциалов их разложения. Таким образом создавались условия для кратковременного течения процессов восстановления этих ионов при пониженном напряжении, а общая визуальная динамика напряжения приобретает «пилообразную» форму. При высоких напряжениях – разложение составляющих электролита, при низких напряжениях восстановление алюминия, титана, бора и кальция с последующим образованием боридов титана и кальция



содержание которых в поверхностном слое катода по данным РФА составляет соответственно 0,53 и 1,03 мас.%. В электролите с поверхности катода помимо 1,19 мас. % B_2O_3 обнаружены комплексы $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ и NaCaAlF_6 в количестве 0,59, 1,08 и 1,33 мас. % соответственно.

Скопление осадков на катоде, то есть его пассивация, требовали вмешательства в процесс электролиза и выбора порядка действий – остановки эксперимента или очистки катода.

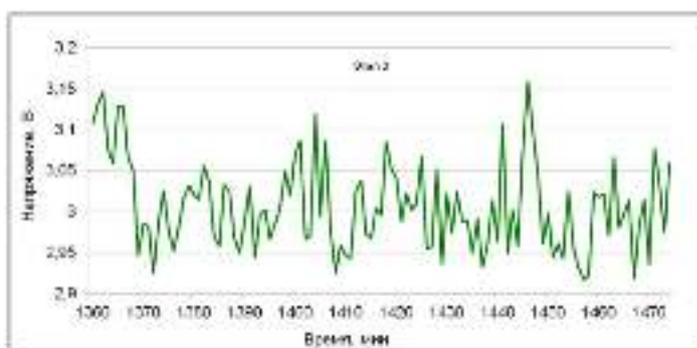


Рисунок 3.14 – Динамика напряжения на финальной стадии эксперимента УГ4 (3-й этап на Рисунок 3.12)

После кратковременного неоднократного механического встряхивания электрода, перед началом финального 3-го этапа и подачи глинозема в электролит, процесс электролиза вернулся к стабильному в течение последних 2-х часов при напряжении около 3,020-2,920 В.

Если учесть наличие остаточного оксида глинозема в расплаве от разложения комплексных соединений и его дополнительные добавки в электролит, можно предположить, что при этом напряжении происходит разряд алюминия

$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al^0$, осложненный совместным деполяризующим взаимодействием бора и титана с алюминием:

Реакции	$\Delta E_{\text{Деп}}, \text{ В}$	$\Delta U_{\text{N}} = U_{\text{Al}} - \Delta E_{\text{Деп}}, \text{ В}$
$Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$	-	3,020
1. $Al + 12B = AlB_{12}$	0,046	2,974
2. $3Ti + Al = Ti_3Al$	0,058	2,962
3. $Al + 2B = AlB_2$	0,063	2,957
4. $Ti + 3Al = Al_3Ti$	0,094	2,926
5. $Ti + Al = TiAl$	0,097	2,923

Примечание: $\Delta E_{\text{Деп}}$ по данным Таблица 3.3.

Именно эти реакции образования боридов и интерметаллидов алюминия являются причиной колебания напряжения электролиза на 3-м этапе в пределах 3,020-2,920 В.

При извлечении образца из ячейки на погруженной части катода обнаружен слой алюминия с хорошей адгезией к углероду. Осадок в ячейке отсутствовал.



Рисунок 3.15 – Внешний вид катода УГ4 после эксперимента

Здесь следует заметить, что нестабильная динамика процесса электролиза стала причиной значительной турбулентии алюминиевого слоя и возникновению прослойки электролита между торцевой поверхностью катода и металлом (см. раздел 3.4.3). Это означает, что адгезия алюминия к катодной поверхности, несмотря на присутствие некоторого количества TiB_2 , не достаточная для сохранения целостности алюминиевого слоя.

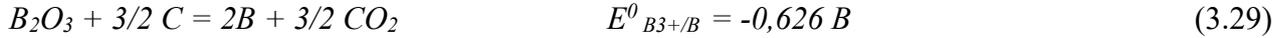
Эксперимент УГ5 проводился в тигле, подготовленным после проведения предыдущего опыта УГ4, в котором РФА электролита и поверхности были обнаружены комплексные соединения бора и кальция CaB_6 , B_2O_3 , $NaCaAlF_9$, $Al_4B_2O_9$. В этой связи можно ожидать присутствия этих соединений и комплексов в текущем эксперименте УГ5.

№	Этап	Исходный состав электролита				Добавки в течение опыта				Параметры		
		Основа	Al_2O_3	TiO_2	$Na_2B_4O_7$	Al_2O_3	TiO_2	$Na_2B_4O_7$	t, час.	τ , час.	j, A/cm^2	T, °C
УГ5	1	NaF/AlF ₃			6	0,4	-		1 p	9	0,7	970
	2					-	0,4	-	2	9		
	3					0,8	-	-	1	4		

В начале эксперимента УГ5 существенное присутствие оксида кальция внесло кратковременное возмущение процесса электролиза с повышением напряжения до $3,460 \div 3,480$ В, что связано, по-видимому, с разложением CaO:



Затем напряжение стабилизировалось на уровне $\sim 2,500$ В, который, по-видимому, соответствует катодному процессу одностадийный разряда ионов бора В(III) \rightarrow В(0):



И эти предположения поддерживаются приблизительным равенством разностей потенциалов между этими реакциями

Реакции УГ5 при $0,70 \text{ А/см}^2$	$ E^0_{\text{Men}+/ \text{Me}} , \text{ В}$	$U_{\text{среднее эксперимента}}, \text{ В}$
$\text{CaO} + \text{C} = \text{Ca} + \frac{1}{2}\text{CO}_2$	1,607	3,470
$\text{B}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{C} = 2\text{B} + \frac{3}{2}\text{CO}_2$	0,626	2,500
Разность потенциалов	0,981	0,970

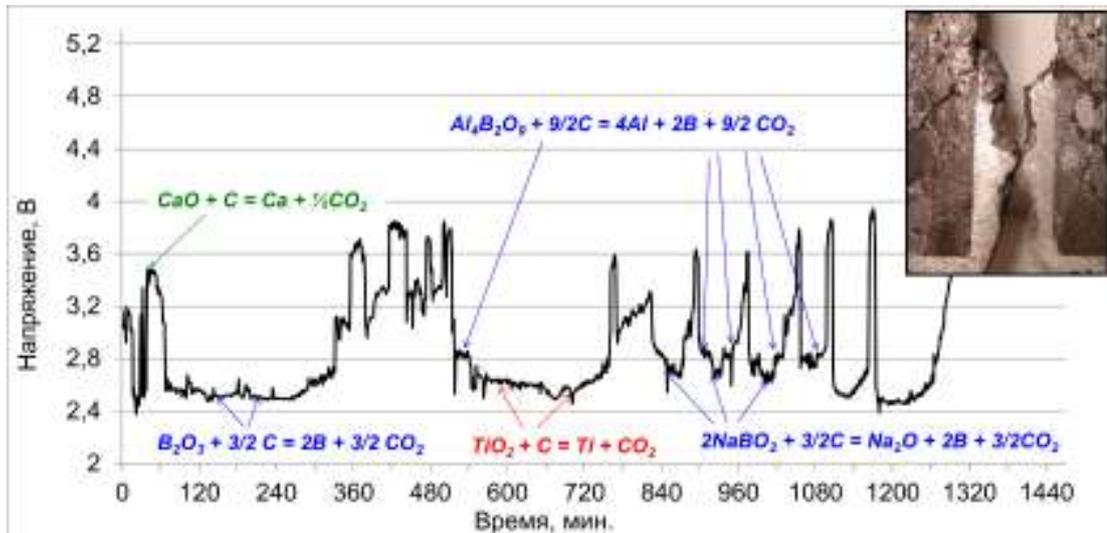


Рисунок 3.16 – Динамика напряжения УГ5

После 270 минуты 1-го этапа и в течение часа до 330 минуты уменьшение концентрации ионов бора инициировало увеличение напряжения эксперимента на $0,200$ В (с $2,500$ до $2,700$ В) за счет увеличения напряжения разложения бора. Последующий скачек напряжения эксперимента до $3,1$ В и затем до $3,840$ В связаны, по-видимому, с разрядом комплексных ионов до:

- Ca и Ti с напряжением эксперимента около $3,100$ В

Реакции	$ E^0_{\text{Men}+/ \text{Me}} , \text{ В}$	$U_{\text{среднее эксперимента}}, \text{ В}$
$\text{CaTiO}_3 + \frac{3}{2}\text{C} = \text{Ca} + \text{Ti} + \frac{3}{2}\text{CO}_2$	1,177	3,100
$\text{B}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{C} = 2\text{B} + \frac{3}{2}\text{CO}_2$	0,626	2,500
Разность потенциалов	0,551	0,600

- Ca + B_2O_3 с напряжением эксперимента около $3,840$ В

Реакции	$ E^0_{\text{Men}+/ \text{Me}} , \text{ В}$	$U_{\text{среднее эксперимента}}, \text{ В}$
$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2 + \frac{3}{2}\text{C} = 3\text{Ca} + \text{B}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{CO}_2$	1,969	3,840

$B_2O_3 + 3/2 C = 2B + 3/2 CO_2$	0,626	2,500
Разность потенциалов	1,343	1,340

Эти процессы, с одной стороны, могли инициировать на углеродной поверхности взаимодействия углерода с бором и титаном

$$4B + C = B_4C \quad \Delta G_R^\circ = -58,1 \text{ кДж/моль} \quad \Delta E_{Dep} = 0,050 \text{ В} \quad (3.30)$$

$$6Ti + 5C = Ti_6C_5 \quad \Delta G_{1300K} = -183,7 \text{ кДж/моль} \quad \Delta E_{Dep/Ti} = 0,043 \text{ В} \quad (3.31)$$

и кальция с бором

$$Ca + 6B = CaB_6 \quad \Delta G_R^\circ = -530,75 \text{ кДж} \quad \Delta E_{Dep} = 0,275 \text{ В} \quad (3.32)$$

с большим уровнем деполяризации. И тем не менее, последующую наблюдаемую дестабилизацию процесса они вызвать не могли. Но растворение карбидов титана и бора и, тем самым, увеличение микродефектности поверхности катода, могли вызвать резкое повышение плотности тока на микродефектах с очень малой площадью поверхности. Эта особенность концентрации тока на точечных выступах и острых краях дефектов поверхности с развитием флуктуации тока с высокой плотностью по всей поверхности катода резко увеличивает скорость нормальных целевых процессов. Превышение формирующейся действительной плотности тока предельных значений для разряда алюминия, титана и бора неизбежно приводит к дефициту электроактивных ионов в диффузионном прикатодном слое и развитию концентрационной поляризации. Осложнение ситуации может быть связано с частичной пассивацией катода тугоплавкими мало проводящими компонентами, в нашем случае боридом кальция.

Все эти явления вызывали резкие колебания напряжения и нестабильность эксперимента. С другой стороны, последовательное разложение комплексных соединений при высоких напряжениях повлияло на снижение напряжения к концу 1-го этапа до короткой площадки с напряжением 2,860 вольт, которые, вероятно, соответствуют разложению комплексов $2Al_2O_3 \times B_2O_3$:

Реакции	$ E^0_{Me^{n+}/Me} , \text{ В}$	$U_{\text{среднее эксперимента}}, \text{ В}$
$Al_4B_2O_9 + 9/2C = 4Al + 2B + 9/2CO_2$	1,011	2,860
$B_2O_3 + 3/2 C = 2B + 3/2 CO_2$	0,626	2,500
Разность потенциалов	0,385	0,360

А затем, на втором этапе, после добавок оксида титана, происходило восстановление ионов титана на катоде при напряжении около 2,645 В:

Реакции	$ E^0_{Me^{n+}/Me} , \text{ В}$	$U_{\text{среднее эксперимента}}, \text{ В}$
$Al_4B_2O_9 + 9/2C = 4Al + 2B + 9/2CO_2$	1,011	2,860
$TiO_2 + C = Ti + CO_2$	0,807	2,645
Разность потенциалов	0,204	0,215

Этот процесс запускает повторное взаимодействие активных атомов титана с углеродной поверхностью катода до образования ряда соединений в системе $Ti - C$ (Рисунок 3.17).



Рисунок 3.17 – Фрагмент графика напряжения УГ5

Карбидообразование с участием титана происходит с большим выделением энергии, которая является причиной катодной деполяризации, т.е. уменьшения напряжения электролиза. При этом углеродная поверхность катода в присутствии TiC_x приобретает смачивающие свойства для алюминия.

После 12 часов (720 минут) повторно наступает период нестабильности, связанный с дефицитом электроактивных компонентов. В результате процесс повторно входит в период нестабильности с резкими пиками разложения составляющих основы электролита. А нижние площадки напряжения имеют несколько ступеней $2,860 \rightarrow 2,820 \rightarrow 2,720$. В эти кратковременные (30-60 минут), но частые периоды происходит разложение Al -, Ti - и B -содержащих соединений до выделения на катоде алюминия металлического, титана и бора по реакциям:

Реакции	$ E^0_{Me^{n+}/Me} , В$	$U_{\text{среднее эксперимента}}, В$
$Al_4B_2O_9 + 9/2C = 4Al + 2B + 9/2CO_2$	1,011	2,860
$B_2O_3 + 3/2 C = 2B + 3/2 CO_2$	0,626	2,500
Разность потенциалов	0,385	0,360

Реакции	$ E^0_{Me^{n+}/Me} , В$	$U_{\text{среднее эксперимента}}, В$
$Ti_2O_3 + 3/2C = 2Ti + 3/2 CO_2$	0,983	2,820
$TiO_2 + C = Ti + CO_2$	0,807	2,645
Разность потенциалов	0,176	0,175

Реакции	$ E^0_{Me^{n+}/Me} , В$	$U_{\text{среднее эксперимента}}, В$
$Al_4B_2O_9 + 9/2C = 4Al + 2B + 9/2CO_2$	1,011	2,860
$2NaBO_2 + 3/2C = Na_2O + 2B + 3/2 CO_2$	0,881	2,720
Разность потенциалов	0,130	0,140

Таким образом, катодная смачиваемая поверхность покрывается алюминием, содержащем в своем составе растворенные титан и бор.



Рисунок 3.18 – Внешний вид катода УГ5 после эксперимента

Серия экспериментов УГ6, УГ7 и УГ8 проходила в одинаковых условиях по составу электролита, плотности тока и температуры.

№	Этап	Исходный состав электролита				Добавки в течение опыта				Параметры эксперимента		
		Основа	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	t, час.	τ, час	j, A/cm ²	T, °C
УГ6	1	криолит	3	5	-	0,25	0,2		3	12	0,7	990
	2					0,25		0,4	3	9		
										21		
УГ7	1	криолит	3	5	-	0,25	0,2		3	12	0,7	990
	2					0,25		0,4	3	9		
										21		
УГ8	1	криолит	3	5	-	0,25	0,2		3	12	0,7	990
	2					0,25		0,4	3	9		
										21		

В качестве электроактивных компонентов начального состава электролита и всего первого этапа выступали ионы алюминия и титана, после чего на втором этапе вместо оксида титана вводились оксиды бора в виде буры. Таким образом осуществлялась попытка ступенчатого восстановления титана и бора на катодной углеродной поверхности. И этот заданный режим питания электроактивными элементами нашел отражение в динамике напряжения всех экспериментов. Причем, площадки напряжения имеют поступательный повышательный характер и чередующийся повышательный-понижательный характер, которая особенно выражен в УГ6.

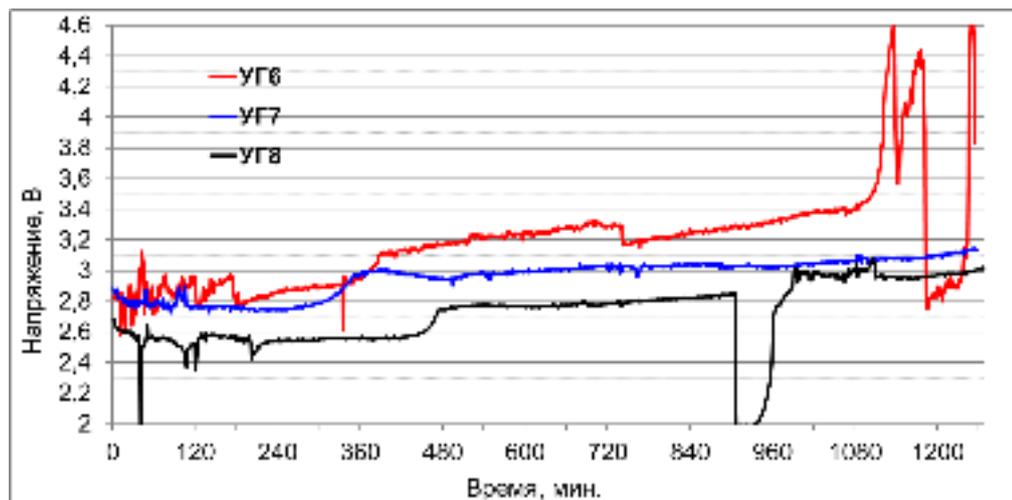
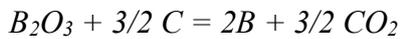


Рисунок 3.19 – Динамика напряжения при плотности тока 0,7 А/см²

Эксперимент УГ8 характеризуется тремя уровнями-ступенями напряжения последовательно 2,570→2,770→2,980 вольт. Интерпретировать процессы электролиза на этих уровнях трудно, поскольку анализы поверхности катода и электролита не проводились. Однако, после извлечения из ячейки на катоде обнаружено около 0,5 граммов алюминия в виде капли на торцевой поверхности. В тигле алюминий отсутствовал.

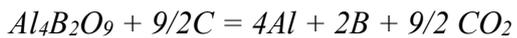


Рисунок 3.20 – Внешний вид катода УГ8 после эксперимента

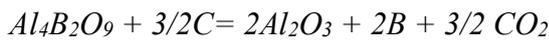


$$E^0_{B3+/B} = -0,626 B \quad (3.33)$$

или из комплекса

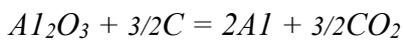


$$E^0_{B3+/B} = -1,011 B \quad (3.34)$$



$$E^0_{B3+/B} = -0,724 B \quad (3.35)$$

Однако напряжение 2,980 В соответствует потенциалу, при котором достигается уровень напряжения разложения именно оксида алюминия по реакции



$$E^0_{Al3+/Al} = -1,154 B \quad (3.36)$$

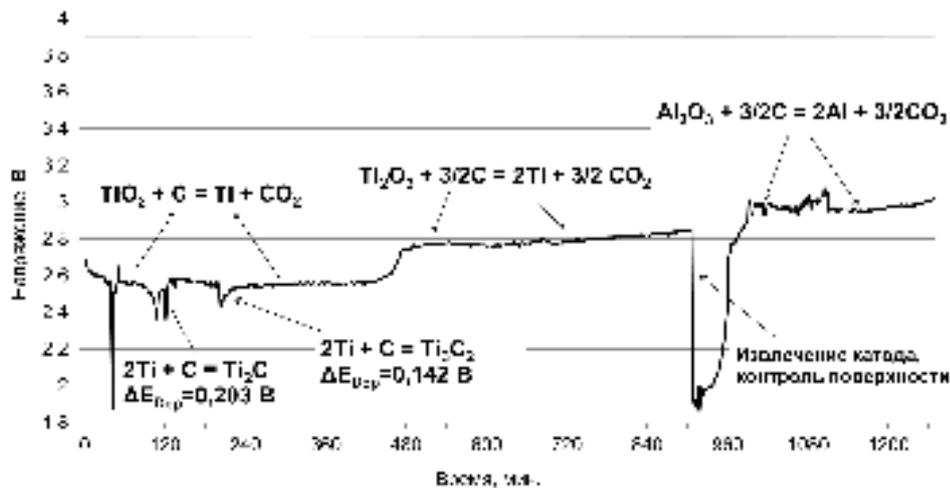


Рисунок 3.21 – Динамика напряжения УГ8

Таким образом, на последней стадии эксперимента происходил совместный разряд алюминия и бора на углеродной поверхности. Затем, после появления капли алюминия на катодной поверхности, бор мог разряжаться и на поверхности алюминия с последующим взаимодействием, образованием боридов и их растворением в металле. Энергия образования этих соединений вычитается из свободной энергии изменения изобарно-изотермического потенциала реакций разряда ионов металла, что приводит к деполяризации, т.е. сдвигу катодного потенциала в положительную сторону. А в электролизном процессе – к уменьшению напряжения эксперимента.

Реакции	ΔG^0_R , кДж	$\Delta E_{Дер}$, В	$U_{раб.}$	$\Delta U_{теор.} = U_{раб.} - \Delta E_{Дер}$
$Al + 12B = AlB_{12}$	-174,00	0,046	2,980	2,934
$Al + 2B = AlB_2$	-54,90	0,063		2,917

Именно этим, по-видимому, объясняется деполяризация, т.е. снижение напряжения на 30-40 мВ и продолжение электролиз до конца эксперимента при 2,950 В (см. Рисунок 3.22).

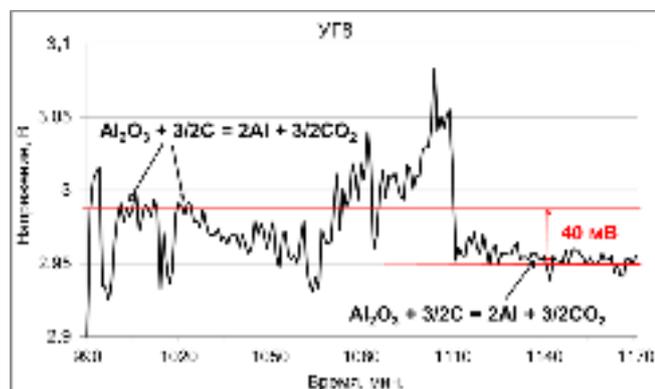


Рисунок 3.22 – Динамика напряжения УГ8 на конечном участке процесса

Теперь, опираясь на предполагаемое рабочее напряжение 2,980 В, соответствующее напряжению разложения $E^0_{Al^{3+}/Al}$ при плотности тока $0,7 \text{ А/см}^2$, мы можем последовательно определить процессы, которые происходили на двух предыдущих площадках напряжения. Разница между последней и предыдущей площадками $2,980 - 2,770 = 0,210 \text{ В}$ в наибольшей степени отвечает процессу $Ti_2O_3 + 3/2C = 2Ti + 3/2 CO_2$.

Реакции УГ8 при $0,7 \text{ А/см}^2$	$ E^0_{Men+ / Me} $, В	$U_{эксп.}$, В
$Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$	1,154	2,980
$Ti_2O_3 + 3/2C = 2Ti + 3/2 CO_2$	0,983	2,770
Разность потенциалов	0,171	0,210

Несоответствие в 40 мВ является допустимой величиной в условиях наших экспериментов.

Процесс на первом этапе эксперимента, когда в исходной шихте и расплаве присутствовало большое количество ионов титана соответствовал, по-видимому, разряду $Ti(IV) \rightarrow Ti(0)$:

Реакции УГ8 при $0,7 \text{ А/см}^2$	$ E^0_{Men+ / Me} $, В	$U_{эксп.}$, В
$Ti_2O_3 + 3/2C = 2Ti + 3/2 CO_2$	0,983	2,770
$TiO_2 + C = Ti + CO_2$	0,807	2,570
Разность потенциалов	0,176	0,200

Отметим резкое периодическое падение напряжения в пределах 110 – 250 мВ, что связано, по-видимому, с взаимодействием восстанавливаемого титана с углеродом катодной поверхности.

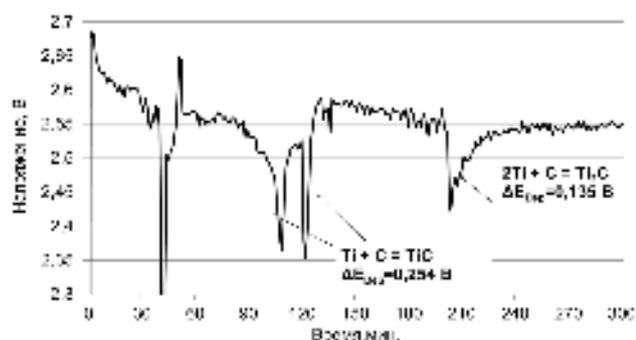


Рисунок 3.23 – Динамика напряжения УГ8 на начальном участке процесса

Таким образом, в течение первого этапа эксперимента УГ8 расплав был насыщен оксидами титана различных степеней окисления. И последовательность разряда электроактивных компонентов в этом случае зависела от их концентрации в приэлектродном пространстве, т.е. в двойном электрическом слое, где параллельно происходил перезаряд $Ti(IV) \rightarrow Ti(III)$.

Дефицит Ti^{4+} в двойном электрическом слое к 7-му часу первого этапа и накопление Ti^{3+} вызвали последующий разряд ионов Ti^{3+} . Насыщение приэлектродного слоя оксидом Ti_2O_3 вызвало пассивацию катодной поверхности, что выражалось в некотором увеличении напряжения и отсутствия реакции на добавки оксида алюминия. Встряхивание и подъем катода позволили удалить этот Ti_2O_3 пассивирующий слой и инициировать следующий процесс – разряд накопившихся ионов алюминия.

Те же процессы происходили в эксперименте УГ7, условия проведения которого аналогичны УГ8 (см. Рисунок 3.24). Отличие состоит в том, что в эксперименте УГ7 процесс перезаряда ионов титана был развит до состояния, при котором на первом этапе процесса при напряжении $2,790 \rightarrow 2,770$ В в течение 4 часов после включения на электролиз происходил разряд $Ti(III) \rightarrow Ti(0)$:

Реакции УГ7 при $0,7 \text{ A/cm}^2$	$ E^0_{\text{Мен+}/\text{Ме}} , \text{ В}$	$U_{\text{экс}}, \text{ В}$
$Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$	1,154	2,980
$Ti_2O_3 + 3/2C = 2Ti + 3/2CO_2$	0,983	2,790
Разность потенциалов	0,171	0,190

Заданный режим питания электроактивными элементами нашел отражение в 2-х ступенчатой динамике напряжения при $2,790 \rightarrow 2,980$ В.

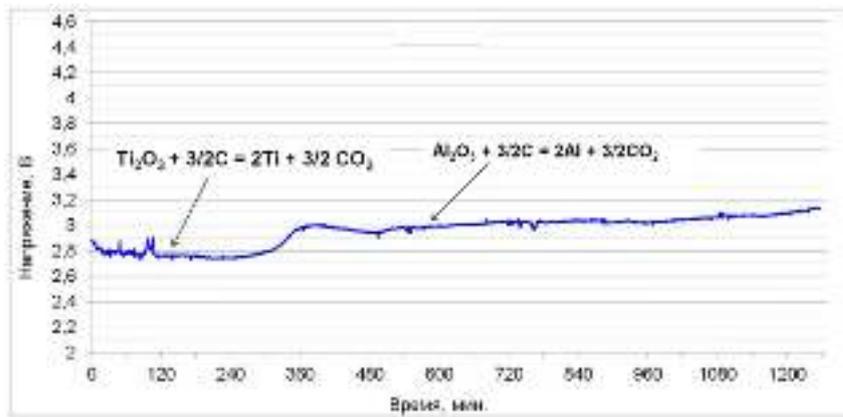


Рисунок 3.24 – Динамика напряжения УГ7

Наличие алюминия на образце (вид пленки связан с деформацией ровного слоя при извлечении образца из ячейки), с одной стороны, свидетельствует о смачивающих свойствах катодной углеродной поверхности. РФА анализ этой поверхности обнаружил присутствие 2,69 мас. % карбида титана в виде TiC_8 .

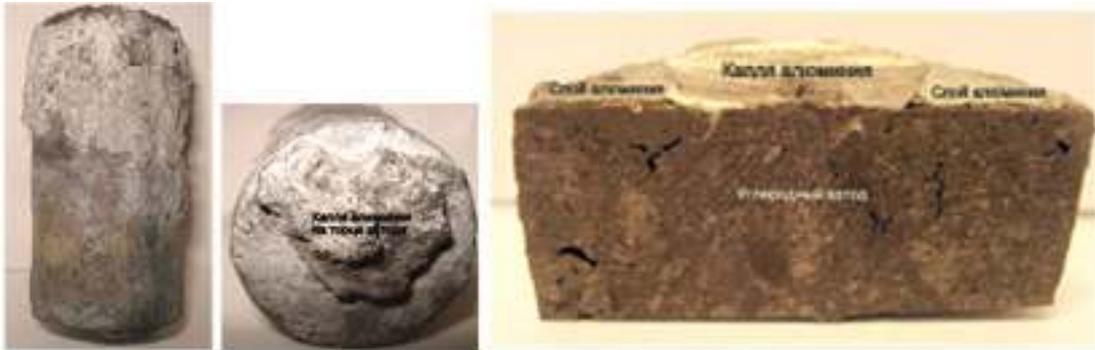


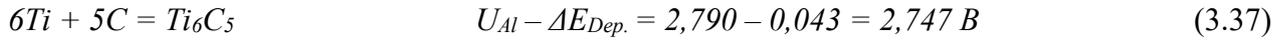
Рисунок 3.25 – Вид образца УГ7 после эксперимента

С другой стороны, Al на катоде позволяет предположить, что уровень напряжения около 2,980 В с 360 минуты и до конца опыта соответствует процессу восстановления алюминия: $Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$. Соответственно, после начала введения в расплав добавок бора в виде буры $Na_2B_4O_7$ (через 720 минут) его восстановления непосредственно на углеродном катоде не происходило. Но зафиксировано некоторое увеличение напряжения процесса, что связано, по-видимому, с легкой пассивацией поверхности катода боросидными комплексами.

На 1 этапе опыта исходная шихта и последующие добавки состояли из оксидов алюминия и титана. В течение первых 5 часов напряжение изменялось в пределах 2,790→2,750 В. Сравнение разности 2-х уровней напряжений и предполагаемых стандартных потенциалов разложения эксперимента свидетельствует о развитии на первом этапе процессов перезаряда $Ti(VI) \rightarrow Ti(III)$, в результате которого на 5-ти часовом отрезке происходил разряд $Ti(III) \rightarrow Ti(0)$

Реакции УГ7 при 0,7 А/см ²	$ E^0_{Me^{n+}/Me} $, В	$U_{экс}$, В
$Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$	1,154	2,980
$Ti_2O_3 + 3/2C = 2Ti + 3/2CO_2$	0,983	2,790
Разность потенциалов	0,171	0,190

В результате этого процесса на открытой катодной поверхности возможно взаимодействие титана с углеродом до образования соединений $Ti-C$, т.е. выравнивающего поверхность слоя и одновременно обладающего смачивающими свойствами по отношению к алюминию. Эти процессы вызывали незначительную деполяризацию:



Заметим, что образование карбидов титана имело характер не эпизодического, но стабильно развивающегося процесса. Этим и обусловлено, вероятно, приобретение катодной поверхностью умеренно смачивающих свойств.

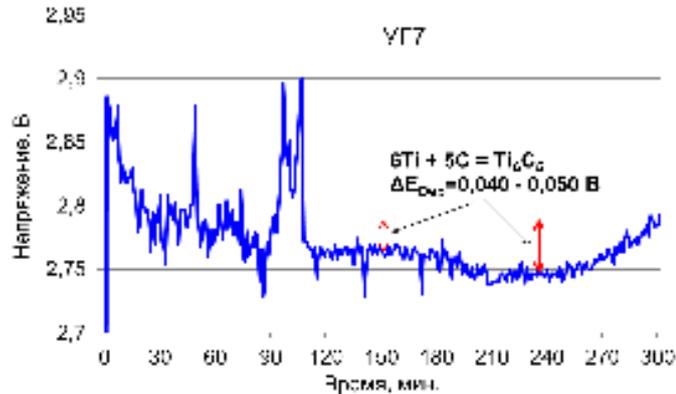


Рисунок 3.26 – Начальный этап процесса УГ7

А затем, с развитием дефицита ионов титана процесс резко увеличил напряжение до разряда накопившихся ионов алюминия.

После включения на электролиз УГ6 и в течение первых 3 часов происходит колебание напряжения в пределах 2,780 – 2,980 В. Возможно, эти флуктуации в течение 3 часов объясняются конкурентным разрядом на катоде ионов Al^{3+} и Ti^{3+} .

Реакции УГ6 при $0,7 \text{ A/cm}^2$	$ E^0_{Me^{n+}/Me} , \text{ В}$	$U_{эксп}, \text{ В}$
$Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$	1,154	2,980
$Ti_2O_3 + 3/2C = 2Ti + 3/2CO_2$	0,983	2,780
Разность потенциалов	0,171	0,200

Верхняя граница соответствует процессу $Al(III) \rightarrow Al(0)$, а нижняя граница – восстановлению $Ti(III) \rightarrow Ti(0)$. Именно последний процесс продолжил течение электролиза при одновременной пассивации катодной поверхности.

Не менее вероятен другой вариант развития начального процесса электролиза. После включения на электролиз УГ6 и в течение 3 часов на катоде происходит разряд Al^{3+} , но при одновременных деполяризующих процессах



Наибольший из них теоретически уменьшают напряжение до $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 - \Delta E_{\text{Dep.}} = 2,970 - 0,176 = 2,794 \text{ В}$.

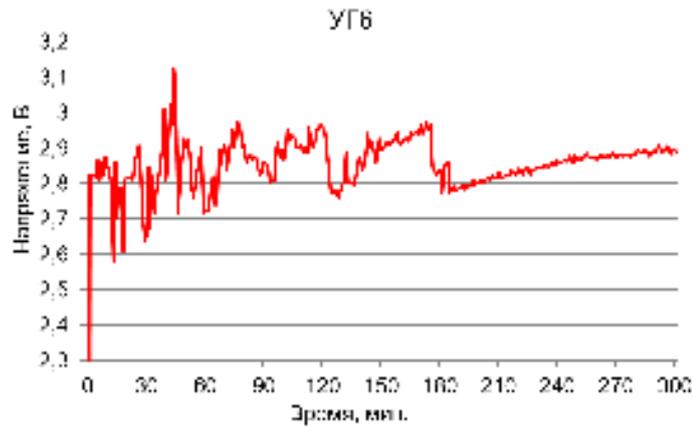


Рисунок 3.27 – Начальный период работы УГ6

Накопление Ti_2O_3 в прикатодном пространстве через 3 часа вызвало устойчивый процесс восстановления титана на углеродной поверхности из промежуточного оксида

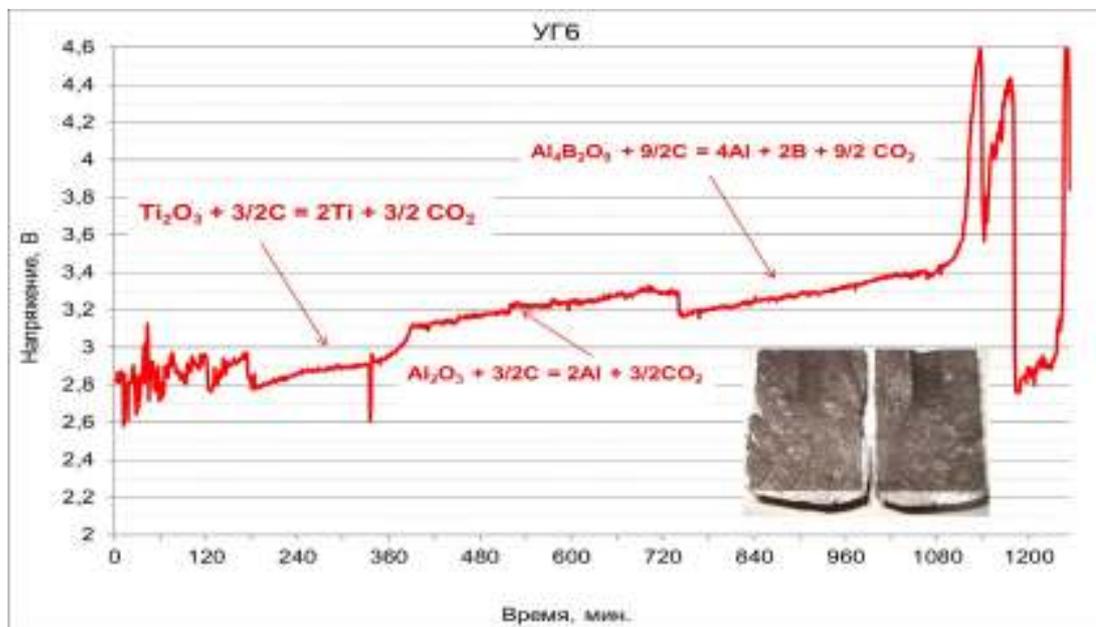


Рисунок 3.28 – Динамика напряжения процесса УГ6

Логично, что этот процесс сопровождался пассивацией катода оксидом Ti_2O_3 с отчетливо выраженным повышательным трендом напряжения. Тем не менее, после 3-х часов восстановления $Ti(III) \rightarrow Ti(0)$ до его дефицита, напряжение скачком увеличилось на 150-190 мВ и начался устойчивый процесс разряда ионов алюминия: $Al^{3+} + 3e^- = Al^0$.

Сравнение разности предполагаемых стандартных потенциалов разложения и 2-х уровней напряжений, между которыми произошел скачек, подтверждают течение предполагаемых процессов на первом этапе:

Реакции УГ6	$ E^0_{\text{Мен+}/ \text{Мел}}, \text{В}$	$U_{\text{эксп}}, \text{В}$
$Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$	1,154	3,100
$Ti_2O_3 + 3/2C = 2Ti + 3/2 CO_2$	0,983	2,930
Разность потенциалов	0,171	0,170

Затем, с началом 2-го этапа и совместных добавок оксида алюминия и бору, напряжение резко снизилось на 120 – 130 мВ. И наилучшим приближением к равенству $\Delta U_{\text{эксперим.}} \approx \Delta E^0_p$ соответствуют процессы:

Реакции УГ6	$ E^0_{\text{Мен+}/ \text{Мел}}, \text{В}$	$U_{\text{эксп}}, \text{В}$
$Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$	1,154	3,300
$Al_4B_2O_9 + 9/2C = 4Al + 2B + 9/2 CO_2$	1,011	3,170
Разность потенциалов	0,143	0,130

Как следует из Рисунок 3.28, повышательный тренд напряжения сохраняется в течение всего эксперимента. Вероятно, что пассивирующими осадками могли быть не только промежуточные формы оксидов титана, но и бора.

При извлечении образца из ячейки на погруженной части катода обнаружен слой алюминия. Масса алюминия = 11,6 г на образце и 6,7 г в электролите. Всего алюминия 18,3 г.



Рисунок 3.29 – Внешний вид катода УГ6 после эксперимента

По боковым сторонам адгезия Al неудовлетворительная. На торце сформировался слой Al большей толщины с хорошей адгезией к поверхности. При остывании усадка нижнего слоя привела к отслоению Al по боковой поверхности и трещине в образце параллельно торцевой грани с одной из сторон. Это свидетельствует о хорошей адгезии Al к углеродной поверхности катода. В трещине Al и электролит отсутствуют. После механического удаления алюминия от поверхности катода отбиралась проба для РФА.

Таблица 3.5 – Результаты РФА углеродтитановых образцов УГ6, % масс.

Фаза	Минерал	Проба поверхности катода
TiB ₂		0
TiC ₈		0
Ti ₃ SiC ₂		1,66
Na ₃ AlF ₆	Cryolite, syn	16,0
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	Chiolite, syn	16,3
C	Graphite	58,4
C	Carbon	0
Al	Aluminum, syn	3,51
Al ₄ C ₃		3,22
SiC		0,78

Однако анализ не обнаружил в пробах поверхности ожидаемых соединений (Таблица 3.5), которые могли быть ответственными за смачиваемость – TiB_2 и TiC . Возможно, эти соединения были удалены с поверхности вместе с алюминием и не участвовали в анализе.

В экспериментах УГ9 и УГ10 процессы и динамика напряжения одинаковые с небольшими отличиями, связанными с различными плотностями тока. На первом этапе в течение 10 часов в качестве электроактивных компонентов выступают ионы титана, на втором 10-ти часом этапе производятся совместные добавки оксидов алюминия и бора.

№	Этап	Исходный состав электролита				Добавки в течение опыта				Параметры эксперимента			
		Основа	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	t, час.	τ, час.	j, А/см ²	T, °C	
УГ9	1	NaF/AlF ₃	-	3	-	-	-	-	-	10	0,83	970	
	2				0,2		0,2	3	10				
	всего								20				
УГ10	1	NaF/AlF ₃	-	4	-	-	-	-	-	12	0,96	970	
	2				0,1		0,35	3	9				
	3				1,0			1	4				
	всего								25				

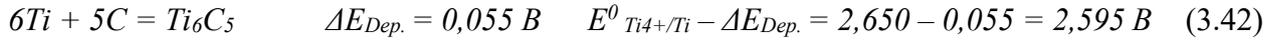
После включения на электролиз в течение 360 минут в обоих опытах происходит разряд ионов титана:



В УГ9 с плотностью тока 0,83 А/см² этот процесс в течение 1-го часа происходит при напряжении 2,650 В

Реакции УГ9 (при 0,83 А/см ²)	E ⁰ _{Men+/Me} , В	U _{эксп} , В
$Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$	1,154	3,020
$TiO_2 + C = Ti + CO_2$	0,807	2,650
Разность потенциалов	0,347	0,370

После 60 минут работы в этом режиме процессы взаимодействия активных атомов титана с углеродом катодной поверхности, т.е. процессы образования твердых растворов в системе Ti-C, снижают напряжение и стабилизируют электролиз на уровне 2,600 В. Деполяризационный эффект образования TiC_x , рассчитанный по термодинамическим данным [339], составляет 55 мВ:



Используя данные [340], вклад энергии взаимодействия Ti-C составляет 43 мВ:

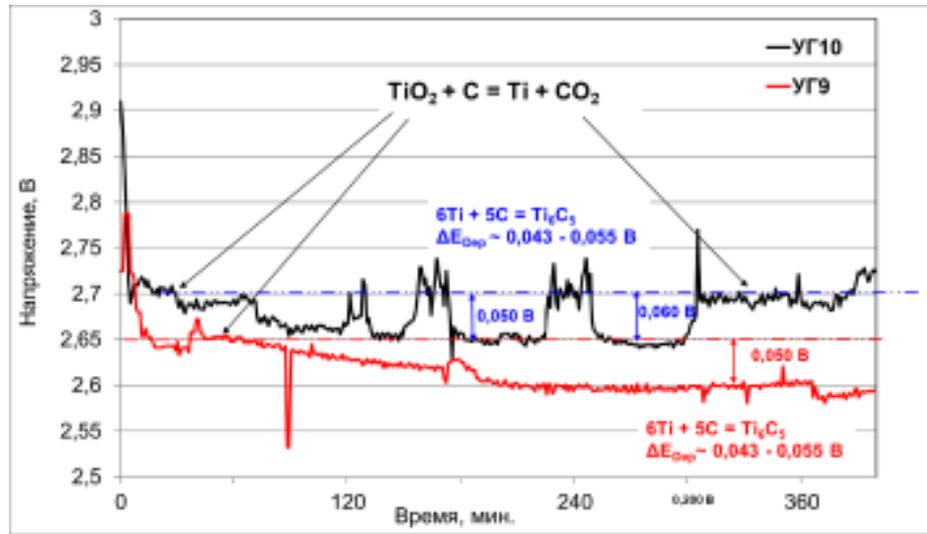
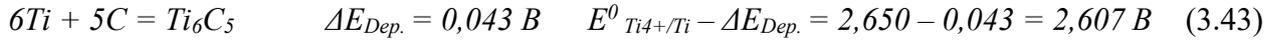


Рисунок 3.30 – Динамика напряжения в начальный период

Именно в этих пределах происходит процесс $Ti^{4+} + 4e \rightarrow Ti^0$ в течение первых 6 часов электролиза для УГ9.

В УГ10 с плотностью тока $0,96 \text{ А/см}^2$ в течение 360 минут процесс восстановления титана $Ti(IV) \rightarrow Ti(0)$ происходит при 2,700 В, осложненные процессами карбидообразования Ti_6C_5 на поверхности катода. Эти процессы идут дискретно и отражаются в регулярных скачках напряжения в пределах 2,700 – 2,650 В.

После восстановления титана на первом этапе, в экспериментах УГ9 и УГ10 через 6 часов электролиза процесс вступает в фазу концентрационной поляризации с дефицитом по оксиду титана. Поэтому скачек напряжения 1,5 – 1,6 В связываем с разложением составляющих электролита по реакциям [330]:



Что поддерживается разностью между стандартными потенциалами этих реакций с реакцией восстановления $Ti(IV) \rightarrow Ti(0)$:

$$\Delta E_1 = E^0_{2,27} - E^0_{2,24} = 2,144 - 0,807 = 1,337 \text{ В}$$

$$\Delta E_2 = E^0_{2,28} - E^0_{2,24} = 2,520 - 0,807 = 1,713 \text{ В.}$$

По-видимому, эти две реакции (3.44) и (3.45) происходят параллельно, поскольку во всех экспериментах методом РФА установлено лишь незначительное увеличение КО расплава.

На втором этапе, с началом введения в электролит оксидов бора и алюминия, характер электродных процессов и динамика напряжения УГ9 и УГ10 различаются.

Меньшая скорость процесса УГ9 (меньшая плотность тока) и накопление большего количества Al_2O_3 в электролите привели к возникновению двух площадок с напряжением 3,020 В. Разница между этим напряжением и напряжением 2,650 В, при котором происходило прямое восстановление титана, составляет 0,370 В. Это близкие значения по отношению к разнице стандартных потенциалов разложения оксидов алюминия и титана.

Реакции УГ9 при 0,83 А/см ²	$ E^0_{Me^{n+}/Me} $, В	$U_{эксп}$, В
$Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$	1,154 В	3,020
$TiO_2 + C = Ti + CO_2$	0,807 В	2,650
Разность потенциалов	0,347	0,370

И это позволяет утверждать, что площадки напряжения УГ9 при 3,020 В соответствуют процессу разряда $Al(III) \rightarrow Al(0)$ по реакции $Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$.

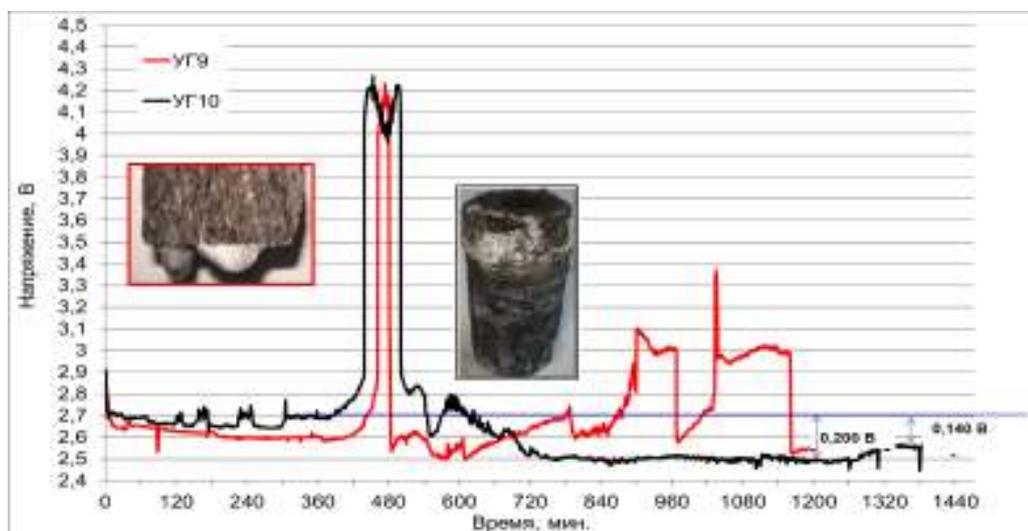


Рисунок 3.31 – Динамика напряжения экспериментов

Подтверждением тому являются капли алюминия на торцевой поверхности катода со слабой адгезией к поверхности. По-видимому, это связано с наличием на катодной поверхности только TiC , поскольку разряд бора на углеродной поверхности отсутствовал.



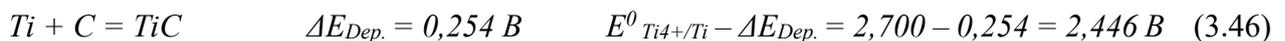
Рисунок 3.32 – Внешний вид катода УГ9 после извлечения из ячейки

Большая скорость процесса УГ10 (в сравнении с УГ9) и меньшее количество вводимого оксида алюминия инициировало стабильный процесс при напряжении около 2,500 В и в самом конце эксперимента – при 2,560 В. Для интерпретации процессов, которые происходили при этом напряжении, привлечем результаты РФА и внешний вид катода.



Рисунок 3.33 – Внешний вид катода УГ10 до и после очистки от электролита

На образце и дне тигля осадок черно-серого цвета. Алюминий отсутствует в тигле и на образце. РФА поверхностного слоя, помимо составляющих электролита, обнаруживает только большое количество карбида алюминия в виде Ti_8C_5 – 4,0 % масс. Поэтому предполагаем, что основным процессом на катоде являлся разряд ионов титана $Ti(IV) \rightarrow Ti(0)$ с одновременным образованием карбидов титана (например, TiC или Ti_2C) на углеродной поверхности с деполяризующими эффектами в пределах 250 – 130 мВ:



Данные РФА и процессы деполяризации объясняют наблюдаемое напряжение в системе около 2,500 В при восстановлении оксида титана на поверхности углеродного катода.

В таблице представлены параметры процесса электролиза УГ11:

Этап	Исходный состав электролита			Добавки в течение опыта				Параметры			
	Основа	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	t, час.	τ, час.	j, А/см ²	T, °С
1	NaF/AlF ₃	0,2	-	0,2					1	0,82	970
2					-	0,5	-	2	12		
3					0,4	-	0,4	2	12		

На первом этапе осаждали бор и алюминий в течение 1 часа, после снятия 300-350 мВ перенапряжения десорбции кислорода (адсорбированного тиглем-анодом) через час после начала

опыта начаты добавки TiO_2 непосредственно в расплавленный электролит. Т.е. в электролите одновременно присутствовали алюминий, бор и титан. На втором этапе дозировали титан в виде его оксида и на третьем этапе в электролит добавляли оксиды бора и алюминия.

На первом этапе напряжение процесса электролиза после некоторого колебания устанавливается на уровне 2,950-2,970 В (среднее 2,960 В). Предполагаем, что в этом режиме происходит совместный разряд всех присутствующих электроактивных ионов Al^{3+} , бора B^{3+} и титана Ti^{4+} на углеродной поверхности. При этом процессы взаимодействия активных атомов титана и бора с углеродом катода, а затем и со слоем алюминия оказывают на процесс электролиза стабильное 40-60 мВ деполяризующее воздействие:

Реакции	ΔG_R° , кДж	ΔE_{Dep} , В	$\Delta U_N = U_{Al} - \Delta E_{Dep}$, В
$Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$	668,06	-	3,020*
$6Ti + 5C = Ti_6C_5$	-183,65	0,043	2,977
$Al + 12B = AlB_{12}$	-174,00	0,046	2,974
$4B + C = B_4C$	-58,10	0,050	2,970
$3Ti + Al = Ti_3Al$	-84,10	0,058	2,962
$Al + 2B = AlB_2$	-54,90	0,063	2,957

*-Определен ранее в опыте УГ1

Таким образом, соосаждение алюминия, бора и титана на катоде приводят к стабильному процессу электролиза при потенциале и напряжении ниже, чем в случае индивидуальных процессов. Течение этих процессов на поверхности катода формирует смачиваемый алюминием слой твердых растворов в системе $Ti-B-C$, а в алюминии – сплавы и соединения с этими элементами.

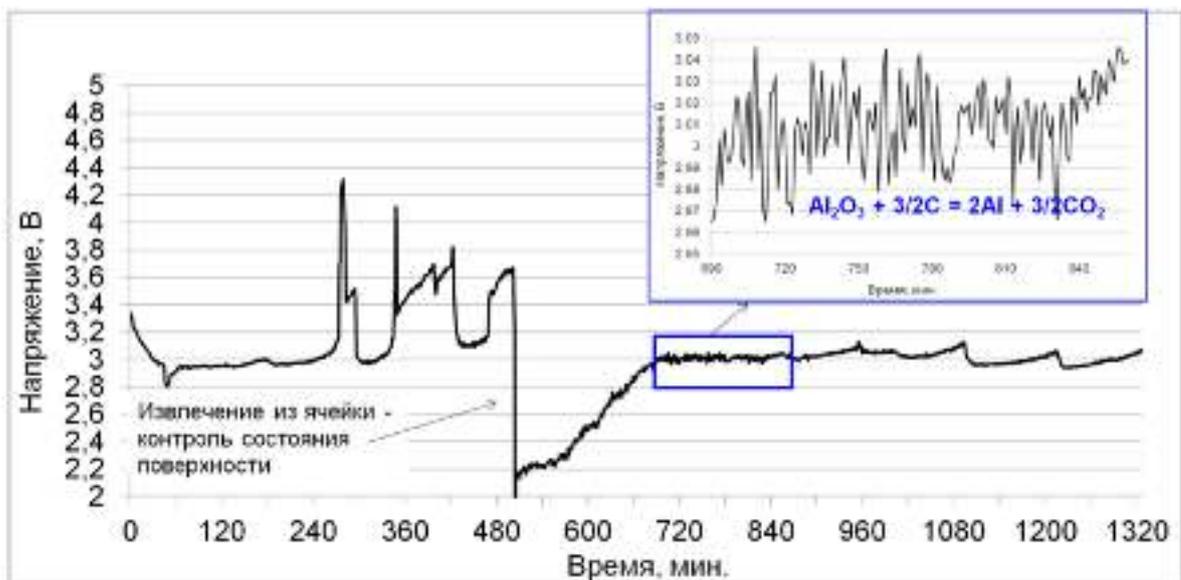


Рисунок 3.34 – Динамика напряжения эксперимента УГ11

Через 4 часа (240 минут) снижение концентрации алюминия приводит к медленному увеличению напряжения от 2,970 до 3,140 В, т.е. на 170 мВ. В соответствии с [330] это увеличение напряжения разложения E_T соответствует снижению концентрации глинозема от насыщения до

0,5 мас.%. Поэтому последующие резкие скачки напряжения на первом этапе связаны с дефицитом электроактивных элементов (Al^{3+} и Ti^{4+}), но идентифицировать их с достаточной уверенностью невозможно из-за остроты пиков, т.е. кратковременности процессов.

В этот период произвели поднятие катода для контроля и отбора пробы электролита (проба в Таблица 3.6). На углеродной поверхности визуально наблюдалась пленка алюминия. После добавки дозы оксида алюминия напряжение резко снизилось, затем постепенно поднялось до 3 В и стабилизировалось.

Таблица 3.6 – Результаты РФА пробы электролита УГ11, % масс.

Фаза	Минерал	Место отбора пробы Электролит Из объема
Na_3AlF_6	Cryolite, syn	88,1
$Na_5Al_3F_{14}$	Chiolite, syn	8,55
NaF	Villiaumite, syn	
C	Graphite	1,81
B_2O_3		1,11
$Ti(BO_3)$	$\frac{1}{2}Ti_2O_3 \times \frac{1}{2}B_2O_3$	0,37

Кроме криолита и оксида бора B_2O_3 (1,11 мас. %) в электролите обнаружены углерод (1,81 %) и 0,37% $TiBO_3$, что соответствует комплексу $\frac{1}{2}Ti_2O_3 \times \frac{1}{2}B_2O_3$. Вероятно, это соединение является продуктом окисления диборида титана, отсутствие которого при визуальном смачивании катода можно объяснить реакцией окисления TiB_2 в период остывания образца на воздухе:



Третий этап УГ11 происходит в условиях добавок Al_2O_3 и $Na_2B_4O_7$ и наличия на катоде слоя жидкого алюминия (зафиксирован визуально перед третьим этапом). В течение первых 3-х часов третьего этапа процесс разряда ионов алюминия происходит при напряжении 3,020 – 2,980 В (см. Рисунок 3.34): $Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$. В результате на поверхности катода сформировался слой алюминия.



Рисунок 3.35 – Внешний вид УГ11

Очевидно, что в этот период на катодно поляризованной поверхности алюминия одновременно происходит разряд ионов бора $B^{3+} + 3\bar{e} = B$. Поэтому нижняя граница напряжения формируется за счет деполяризующих процесс реакций:

Реакции	$\Delta E_{\text{Дер.}}, \text{ В}$	$\Delta U_{\text{эксп.}} = U_{\text{Al}} - \Delta E_{\text{Дер.}}, \text{ В}$	$U_{\text{эксп.}}, \text{ В}$
$Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$	-	3,020	3,020
$Al + 12B = AlB_{12}$	0,046	2,974	2,980 – 2,970
$Al + 2B = AlB_2$	0,063	2,957	

Эти расчетные значения 2,957 – 2,974 В близки к реальной нестабильности процесса в пределах 2,970 – 3,020 В.

В опыте УГ12 основой электролита служил технический криолит, в котором, по данным анализа электролита УГ2 (см. Рисунок 3.8), может содержаться до 0,6 мас. % Al_2O_3 . Поэтому, учитывая возможное содержание в нем оксида алюминия в виде комплексов, глинозем в состав исходной шихты не включался. В исходной шихте содержалась только бура $Na_2B_4O_7$ в количестве 0,2 мас.%. Оксид титана TiO_2 (0,5 мас. %) добавлялся в расплав через 1 час и затем еще дважды через каждые 3 часа. Предполагаем также присутствие в техническом криолите Ca и Si в составе комплексов $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ и $CaO \cdot Al_2O_3$, а возможно и $CaO \cdot SiO_2$.

№	Этап	Исходный состав электролита				Добавки в течение опыта				Параметры		
		Основа	Al_2O_3	TiO_2	$Na_2B_4O_7$	Al_2O_3	TiO_2	$Na_2B_4O_7$	t, час.	τ , час.	j, А/см ²	T, °С
УГ12	1	криолит	-	-	0,2	-	-	-	-	1	0,82	980
	2		-	-	-	-	0,5	-	3	7		

Эксперимент из-за аварии продолжался только 8 часов при плавном изменении напряжения в интервале 2,950÷3,030 В. Учитывая предыдущий опыт, предполагаем, что основным процессом с напряжением по верхнему уровню 3,030 В является электровосстановление алюминия $Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$ с вероятным соосаждением титана $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$ и бора $B^{3+} + 3e = B$.



Рисунок 3.36 – Динамика напряжения УГ12

Периодическое снижение напряжения до 2,950 В в начальный период, когда углеродная поверхность не закрыта алюминием, может быть связано с деполяризирующими процессами образования твердых растворов в системе $Ti-C$ и образованием TiC (реакции 1–3).

Реакции	$\Delta E_{\text{Деп.}}, \text{ В}$	$\Delta U_{\text{эксп.}} = U_{\text{Al}} - \Delta E_{\text{Деп.}}, \text{ В}$
$Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$	-	3,030
1. $6Ti + 5C = Ti_6C_5$	0,043	2,987
2. $4B + C = B_4C$	0,050	2,980
3. $3Ti + 2C = Ti_3C_2$	0,085	2,945
4. $Al + 12B = AlB_{12}$	0,046	2,984
5. $Al + 3Ti = Ti_3Al$	0,058	2,972
6. $Al + 2B = AlB_2$	0,063	2,967

Затем, после появления слоя или каплей алюминия на углеродной поверхности, получают развитие с реакции 4–6 сопоставимыми по уровню эффектами деполяризации.



Рисунок 3.37 – Внешний вид катода УГ12

Постепенное развитие дефицита по ионам основных (Al, B, Ti) элементов, что можно отследить по увеличению напряжения, открыло возможность взаимодействия алюминия с оксидами примесей кремния и кальция. Анализ поверхности катода методом РФА не проводили, но электронная микроскопия не обнаружила кальций. Поэтому считаем, что в конце эксперимента развивался процесс: $SiO_2 + 4/3Al = Si + 2/3Al_2O_3$ с $\Delta E_{\text{Деп}} = 0,176 \text{ В}$.

Дальнейшая нестабильность процесса с понижением напряжения электролиза связана с разрушением образца в области резьбового контакта с токоподводом и последующим падением катода в электролит. Поскольку образец плавал на боку, алюминий со всей поверхности перетек вниз и собрался в виде большой капли.

3.4.2 Рентгенофазовый анализ

РФА анализ поверхностного слоя катода после эксперимента не проводился в случае очевидного отсутствия алюминия на катоде или, наоборот, при его наличии с хорошей адгезией к поверхности, исключающей отбор пробы. В остальных случаях после механической очистки катода отдельно отбирались пробы поверхностного электролита при его механическом отделении от катода вручную и приповерхностного углеродного слоя с помощью алмазного круга.

- Пробы электролита с поверхности катода.

В составе пробы поверхностный твердый электролит и тонкий около 100 мкм слой углеродной поверхности катода.

- Пробы углеродной поверхности после механической очистки от электролита и алюминия.

С погруженной в электролит поверхности около 30 см² требовалось снять слой 1-2 мм в виде порошка из соображений достаточности для анализа. В этой связи происходило разбавление целевых фаз поверхностного слоя углеродным материалом катода. Поэтому результаты РФА с поверхности катода следует воспринимать как свидетельство о присутствии обнаруженных фаз и относительное соотношение элементов и соединений. В таблице ниже представлено содержание фаз, которые могли быть причиной эффекта смачивания катодной поверхности алюминием.

Таблица 3.7 – Результаты РФА анализа образцов поверхности и приповерхностного электролита

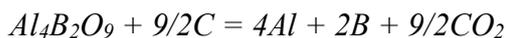
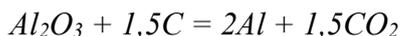
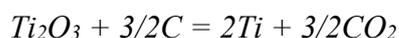
Фаза	Место	Номер эксперимента											
		УГ1	УГ2	УГ3	УГ4	УГ5	УГ6	УГ7	УГ8	УГ9	УГ10	УГ11	УГ12
Температура, °С		970	990	990	980	970	990	990	990	970	970	970	980
Плотн. тока, А/см ²		0,8	1,3	0,8	0,83	0,7	0,7	0,7	0,7	0,83	0,96	0,82	0,82
Время опыта, час.		18	20	18	21	22	21	21	21	20	25	25	8
TiB ₂	Поверхн.	0	-	0	0,53	-	0	0	-	-	0	-	-
	Эл-лит	-	0	0	0	-	-	-	-	-	0	-	-
TiBO ₃	Поверхн.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Эл-лит	-	-	-	-	0,41	-	-	-	-	-	0,37	-
Ti ₈ C ₅	Поверхн.	0	-	0	0	-	0	2,7	-	-	4,0	-	-
	Эл-лит	-	0	0	0	-	-	-	-	-	0	-	-
Al ₄ C ₃	Поверхн.	15	-	0	7,39	-	3,2	0	-	-	2,9	-	-
	Эл-лит	-	0	0	0	-	-	-	-	-	0	-	-
Смачивание визуально		нет	да	нет	да	да	да	да	нет	да, слабо	нет	да	нет

Как следует из данных Таблица 3.7, присутствие *TiB₂* и *TiC* обнаружено на катодах с визуальным эффектом смачивания, то есть с наличием на поверхности слоя алюминия после эксперимента. Присутствие *TiBO₃* также может предполагать образование *TiB₂* в процессе электролиза, поскольку это соединение является продуктом окисления диборида титана. Заметим также, что смачиваемость алюминием наблюдается и в случаях (УГ6 и УГ2), когда карбиды и бориды титана методом РФА не обнаружены.

При этом ни на одном из катодов на поверхности не обнаружено слоя с металлическим блеском. Поэтому по результатам РФА предполагаем, что поверхность катода приобретает смачивание алюминием при наличии на ней очаговых участков соединений *Ti-B-C*. Реальный механизм смачивания и механизм твердофазных реакций на углеродном основании будем прояснять по результатам электронной микроскопии границы алюминий-катод.

3.4.3 Рентгеноструктурный микроанализ

В течение эксперимента УГ6 на катоде последовательно происходили следующие электрохимические процессы:



То есть титан восстанавливался непосредственно на углеродной поверхности, а бор в последующем на катодно поляризованном алюминии. В результате на погруженной части катода обнаружен слой алюминия с хорошей адгезией к поверхности.

РФА анализ не обнаружил в пробах поверхности ожидаемых соединений (Таблица 3.7), которые могли быть ответственными за смачиваемость – TiB_2 и TiC . Вероятно, при попытке отбора пробы эти соединения были удалены с поверхности вместе с алюминием. Для проверки этого предположения для SEM-EDS анализа изготовлен шлиф участка, отмеченного схематично на Рисунок 3.38.

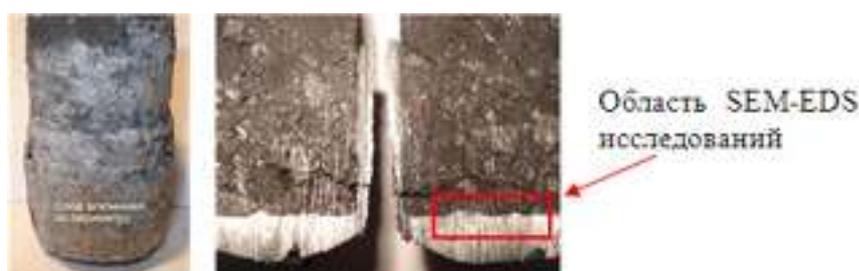


Рисунок 3.38 – Внешний вид катода УГ6 после эксперимента

На образце исследовались несколько участков по границе раздела алюминий–углерод. И во всех случаях между поверхностью углеродного катода и алюминием обнаруживается прослойка электролита переменной толщины 50-200 мкм (Рисунок 3.39).

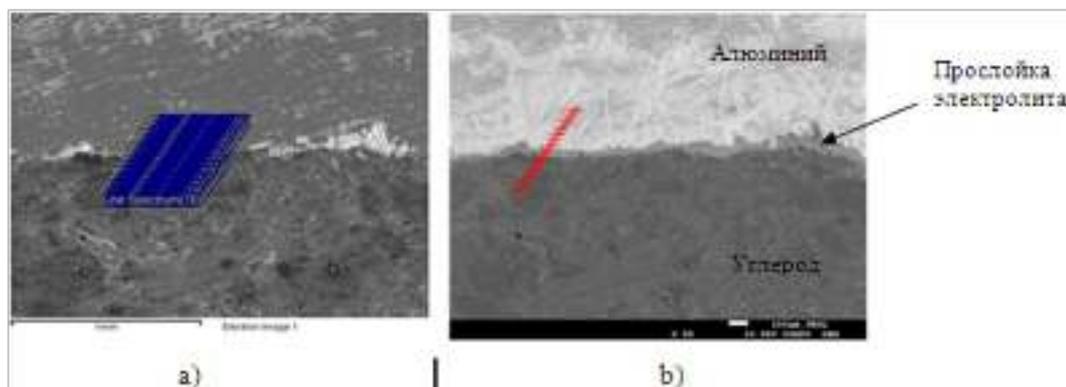


Рисунок 3.39 – Микроструктура образца УГ6 (x55):

а) во вторичных электронах; б) в обратноотраженных электронах

Более точно эту картину отражает поэлементное картирование участка. Ориентируясь на линию поверхности углеродного катода (зеленая линия по карте С скопирована на остальные карты) можно легко увидеть, что между углеродным катодом и сплавом алюминий-титан-кремний-бор располагается зазор, который заполнен электролитом (Рисунок 3.40). Углеродное тело катода пропитано NaF.

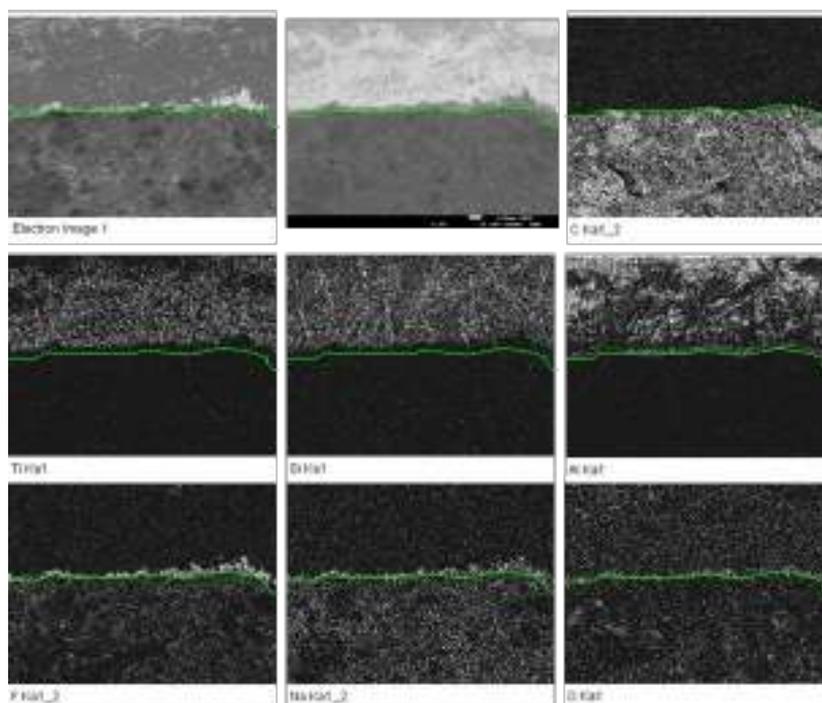


Рисунок 3.40 – EDS-картирование образца УГ6

Таким образом, визуальное смачивание углеродного образца, полученное методом последовательного электроосаждения титана и бора, более точно следует называть «псевдосмачиванием». И потому, что смачивание катода алюминием реализуется через тонкую прослойку электролита.

Более точный состав электролитной прослойки был определен энергодисперсионным анализом по линии сканирования из области алюминия в область углерода с шагом 75 мкм (см. Рисунок 3.41 и Рисунок 3.42).

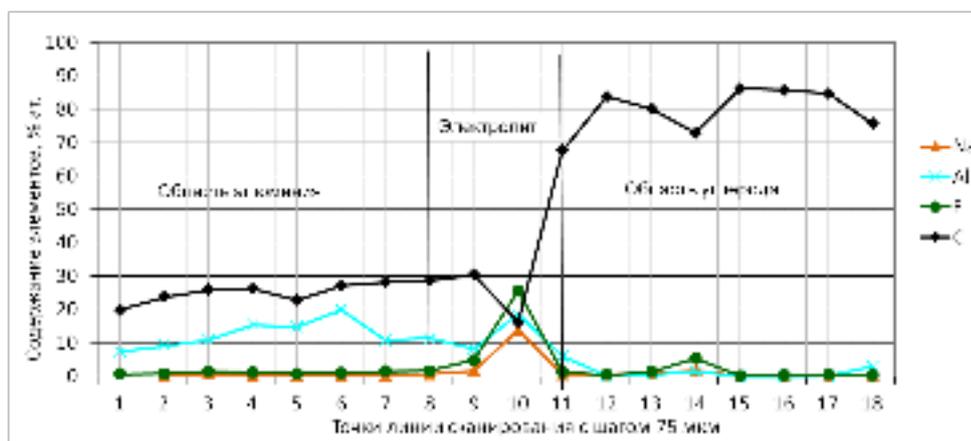


Рисунок 3.41 – Изменение концентраций компонентов образца УГ6

Между 8 и 11 точками расположена область резкого увеличения концентраций Na, Al и F, которая соответствует 150 мкм прослойке электролита щелочного состава. Обращает на себя внимание практически постоянное содержание бора с некоторым снижением при переходе из области алюминия в область углерода.

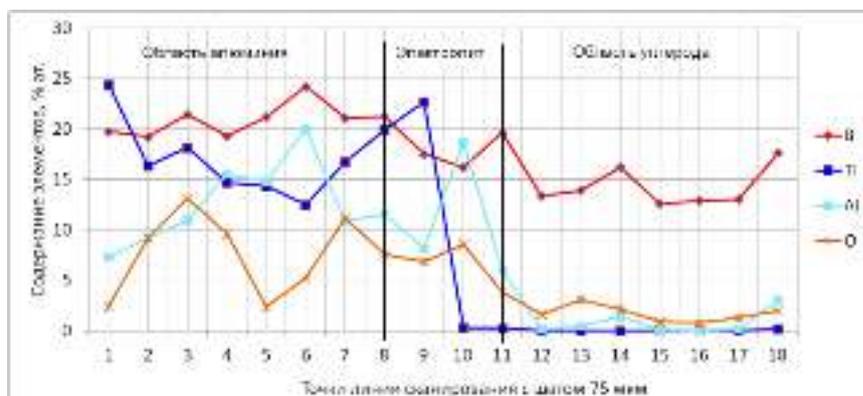


Рисунок 3.42 – Изменение концентраций компонентов образца УГ6

Для понимания феномена псевдосмачивания еще более интересен примесный состав этого электролитного слоя. На Рисунок 3.43 показаны концентрационные уровни активных компонентов в ограниченной области электролитной прослойки в районе точек 9 – 11.

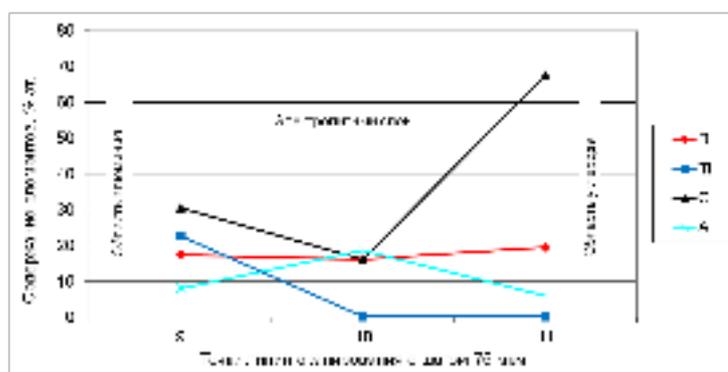


Рисунок 3.43 – Содержание примесей в электролитной прослойке образца УГ6

Как следует из представленных данных (Рисунок 3.42 и Рисунок 3.43), в электролитной прослойке могут присутствовать частицы карбидов бора и титана. Но в точке 10 электролитной прослойки и далее в углеродном теле титан практически отсутствует (0,3% ат.), а соотношение алюминия к углероду близко к составу карбида алюминия. Поэтому наиболее вероятным следует считать насыщение этого слоя растворенным карбидом алюминия, который был обнаружен РФА в пробе УГ6 с поверхности образца в количестве 3,22 мас %. Более точный состав по результатам расчетов представлен в таблице ниже.

Таблица 3.8 – Результаты энергодисперсионного анализа участка 4 образца УГ6

Line Spectr	Образец УГ6-2, х 55								
	Результаты в атомных %, линейные спектры, шаг – 75 мкм								
	B	Ti	C	O	F	Na	Al	Si	
1	19,75	24,38	20,01	2,41	0,71		7,30	25,44	Al-Ti-B-Si-C
2	19,22	16,33	23,76	9,19	0,80	0,38	9,15	21,17	Al-Ti-B-Si-C
3	21,41	18,14	25,92	13,10	1,40	0,72	10,94	8,36	Al-Ti-B-Si-C
4	19,30	14,67	26,31	9,60	1,24	0,43	15,51	12,93	Al-Ti-B-Si-C
5	21,16	14,31	22,88	2,36	0,77	0,40	14,83	23,28	Al-Ti-B-Si-C
6	24,19	12,47	27,04	5,22	0,89	0,39	19,95	9,85	Al-Ti-B-Si-C
7	21,09	16,71	28,22	11,15	1,58	0,43	10,86	9,96	Al-Ti-B-Si-C
8	21,24	19,89	28,67	7,58	1,71	0,62	11,53	8,76	Al-Ti-B-Si-C

Line Spectr	Образец УГ6-2, х 55								
	Результаты в атомных %, линейные спектры, шаг – 75 мкм								
	B	Ti	C	O	F	Na	Al	Si	
9	17,51	22,68	30,50	6,84	4,91	1,78	8,13	7,64	
10	16,22	0,29	16,22	8,56	25,59	13,86	18,67	0,32	Na _{1,2} Al _{1,6} CF _{2,2} или 1,2NaF·½AlF ₃ ·½Al ₄ C ₃
11	19,60	0,23	67,64	3,81	1,31	0,56	6,04	0,81	Углерод
12	13,32		83,79	1,61	0,48	0,62	0,14		Углерод

Состав алюминиевого слоя можно определить как сплав Al-Ti-B-Si-C. Состав электролитной прослойки, при условии связывания части углерода бором, кремнием и титаном, можно определить как $1,2NaF \cdot 0,33AlF_3 \cdot \frac{1}{2}Al_4C_3$. Это соединение является продуктом растворения карбида алюминия в криолите:



Таким образом, прослойка между алюминием и углеродом представляет собой смесь продуктов растворения карбида алюминия с карбидами бора, кремния и титана. И это означает, что появление электролитной прослойки между алюминием и углеродной поверхностью происходит после появления слоя алюминия на катоде.

Дополнительные данные по составу электролитной прослойки между слоем алюминия и углеродным катодом обнаруживают результаты РСМА на других участках образца УГ6. В частности, на Рисунок 3.44 показана линия точек и результаты ЭДС анализа участка 5.

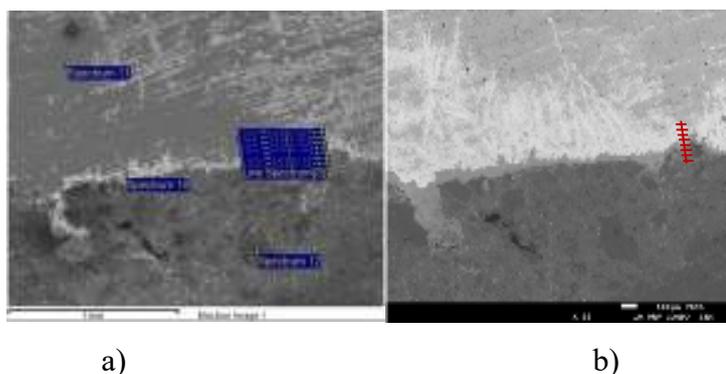


Рисунок 3.44 – Микроструктура участка 5 образца УГ6 (х55):

a) во вторичных электронах; b) в обратноотраженных электронах (композиционный контраст)

В данном случае прослойка электролита составляет 225 мкм и её состав, так же, как и на участке 4, соответствует продуктам растворения карбида алюминия в криолите.

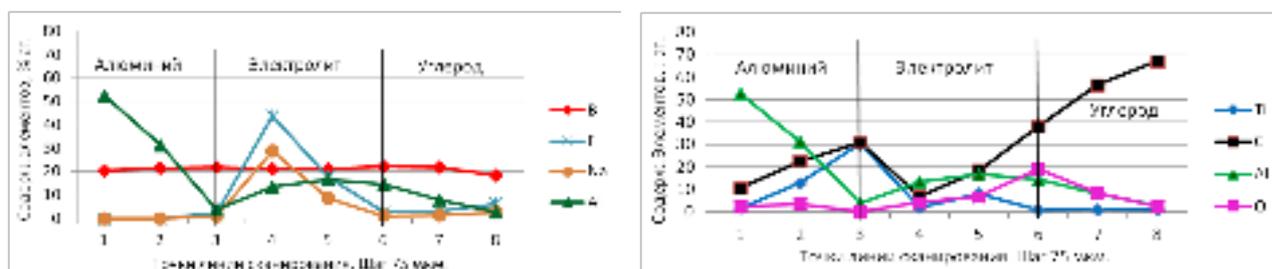


Рисунок 3.45 – Результаты энергодисперсионного анализа по линии точечных спектров (см.

Рисунок 3.44)

Таблица 3.9 – Результаты энергодисперсионного анализа участка 5 образца УГ6

Line Spectrum	Образец УГ6-2, site 5, x 55 All results in atomic% точечные спектры, линейные спектры, шаг- 75 мкм.								
	B	Ti	C	O	F	Na	Al	Si	
(1)	20,52	1,71	10,56	2,45			52,50	10,45	Al-Ti-B-C-O
(2)	21,55	12,86	22,46	3,62			31,21	8,30	Al-Ti-B-C-O
(3)	21,71	30,34	30,89		2,39	0,76	3,64	10,28	TiC, AlB ₁₂ , AlSi _{5,6}
(4)		1,89	6,91	4,04	43,65	28,76	13,47	0,97	Na _{4,1} Al _{1,9} CF _{6,3} или 4,1NaF·0,6AlF ₃ ·1/3Al ₄ C ₃
(5)	20,96	8,13	18,26	6,77	17,53	8,61	16,58	3,16	
Spectrum 10		0,25	4,35	9,44	49,05	18,82	17,77		Na _{4,4} Al _{4,1} CF _{11,4} или 4,4NaF·2,8AlF ₃ ·1/3Al ₄ C ₃
Spectrum 11	20,27	19,70	25,46	4,90		0,43	10,56	18,68	
Spectrum 12	12,58		86,38	0,95		0,09			Углерод

Пока нет данных о соединениях, в которых может содержаться бор. Возможно, это двойные, тройные или еще более сложные соединения. Возможно – бор содержится в элементарном виде. В пользу последнего свидетельствует высокое содержание бора в углеродной основе при отсутствии достаточных количеств других элементов, которые могли бы связать этот бор в то или другое соединение. Особенно это проявляется в случаях присутствия бора в графитовых зернах, например точка 12 Таблица 3.9.

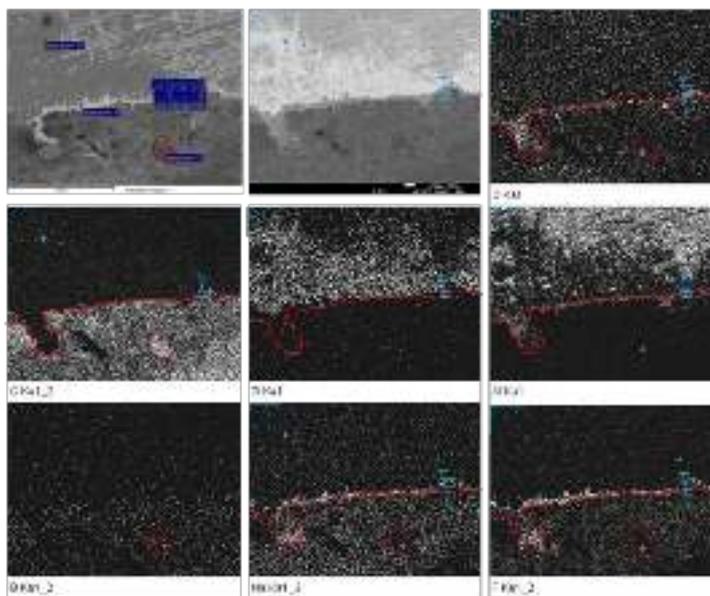


Рисунок 3.46 – EDS-картирование участка 5 образца УГ6

Кроме того, в электролитной прослойке присутствуют оксиды титана. Эти данные анализа образца УГ6 позволяют предполагать в конечном итоге, что электролитная прослойка между алюминием и углеродным катодом состоит из продуктов растворения карбида алюминия и насыщена оксидами и карбидами титана.

Эксперимент УГ7 показал худшую смачиваемость, чем УГ6. Поэтому поверхность катода была доступна для отбора проб на РФА анализ. В пробах поверхности катода обнаружен TiC_8 , т.е. обедненный по титану карбид титана. Карбидов алюминия и боридов титана не обнаружено.

Результаты РСМА анализа аналогичные УГ6 – наличие прослойки электролита между алюминием и углеродным катодом.

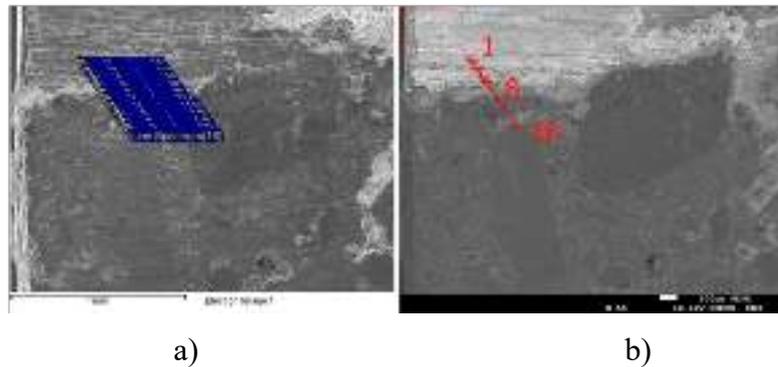


Рисунок 3.47 – Микроструктура участка 1 образца УГ7 (x55):

а) во вторичных электронах; б) в обратноотраженных электронах

На SEM изображении микроструктуры отчетливо видна прослойка электролита толщиной от 20 до 100 мкм. На фото в композиционном контрасте по центру линии EDS сканирования отмечена точка 8 – максимального содержания элементов электролита. Результаты EDS анализа и EDS картирования дают возможность уточнить состав этой прослойки.

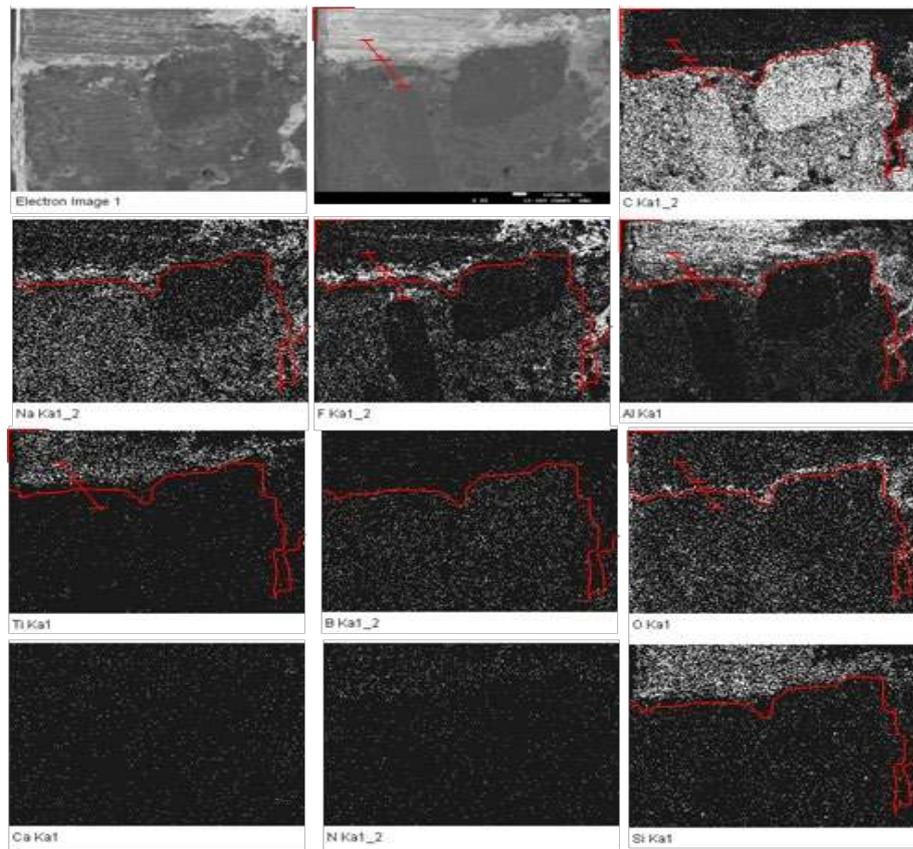


Рисунок 3.48 – EDS-картирование участка 1 образца УГ7

Явным образом выделяются графитовые зерна, которые практически не подвержены пропитке компонентами электролита. Исключение составляет натрий, который, по-видимому, находится в графитовых включениях в элементарном виде.

Алюминиевый слой содержит в своем составе большое количество титана и кремния. По сути, этот слой представляет собой сплав Al-Ti-Si.

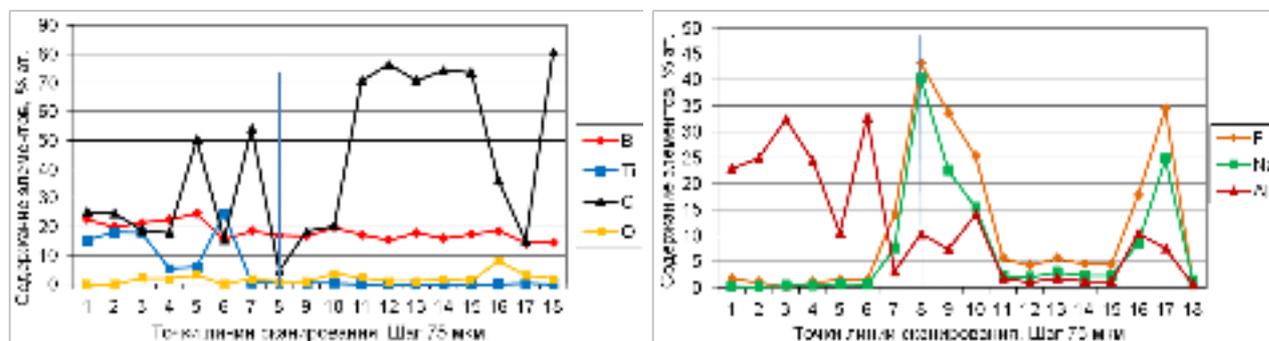


Рисунок 3.49 – Результаты EDS-анализа участка 1 УГ7 по линии точечных спектров

Таблица 3.10 – Результаты энергодисперсионного анализа участка 1 образца УГ7

Spectrum	Образец УГ7-2, site 1, x 55 All results in atomic% линейные спектры										
	B	Ti	C	O	F	Na	Al	Si	Ca	Fe	
Line Spectrum(1)	22,55	15,25	25,12		1,65	0,29	22,80	7,50		4,85	Al-Ti-B-C-Si
Line Spectrum(2)	19,97	18,10	24,66		1,06		24,86	11,35			Al-Ti-B-C-Si
Line Spectrum(3)	21,24	17,96	18,77	2,07		0,32	32,41	7,23			Al-Ti-B-C-Si
Line Spectrum(4)	22,50	5,38	17,90	1,86	0,96	0,37	24,30	26,72			Al-Ti-B-C-Si
Line Spectrum(5)	24,61	5,90	50,25	3,18	1,53	0,78	10,63	3,12			Al-Ti-B-C-O
Line Spectrum(6)	15,51	24,62	15,50		1,50	0,53	32,78	9,56			Al-Ti-B-C-Si
Line Spectrum(7)	18,48	0,39	54,13	2,00	14,03	7,59	3,09	0,17	0,12		Na _{2,5} AlF _{4,5}
Line Spectrum(8)		0,27	4,47	0,86	43,22	40,26	10,34		0,58		Na _{3,9} AlF _{4,2}
Line Spectrum(9)	16,75		18,42	0,87	33,58	22,57	7,33		0,48		Na _{3,1} AlF _{4,6}
Line Spectrum(10)	19,65	0,31	20,28	3,64	25,29	15,31	14,14	0,88	0,52		Na _{1,1} AlF _{1,8}
Line Spectrum(11)	17,18		70,75	2,37	5,71	2,18	1,81				
Line Spectrum(12)	15,31		76,32	1,04	4,24	1,98	1,04		0,08		
Line Spectrum(13)	17,87		70,74	0,99	5,67	2,87	1,86				
Line Spectrum(14)	15,96		74,31	1,59	4,55	2,25	1,24	0,10			
Line Spectrum(15)	17,33		73,61	1,18	4,45	2,31	1,12				
Line Spectrum(16)	18,66		36,20	8,13	17,70	8,56	10,45		0,30		
Line Spectrum(17)	14,24	0,12	15,05	3,02	34,39	24,76	7,54		0,88		
Line Spectrum(18)	14,67		80,72	1,96	0,81	1,32	0,51				

Исходя из полученных данных, на этом этапе разработки способа последовательного электроосаждения смачиваемость углеродного катода алюминием отсутствует, но присутствует псевдосмачиваемость. Этот визуальный эффект обусловлен малоподвижной (насыщенной частицами карбидов) прослойкой электролита между алюминием и углеродным катодом, обладающей, вероятно, электронной проводимостью.

На Рисунок 3.50 представлена микроструктура участка 1 образца УГ2 с маркерами точечных и линейного спектров.

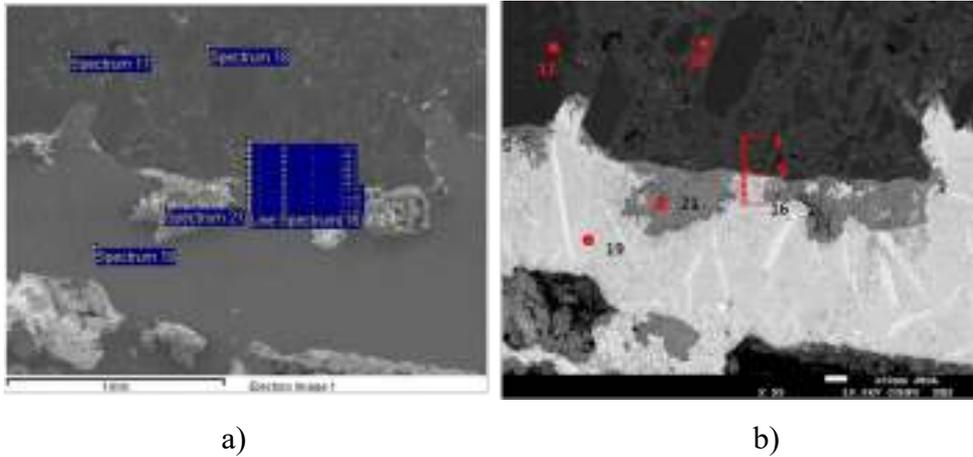


Рисунок 3.50 – Микроструктура участка 1 образца УГ2 (x55):

а) во вторичных электронах; б) в обратноотраженных электронах (композиционный контраст)

Прежде всего, рассмотрим результаты анализа составов углеродной, электролитной и металлической фаз участка 1 в точечных спектрах (Рисунок 3.51).

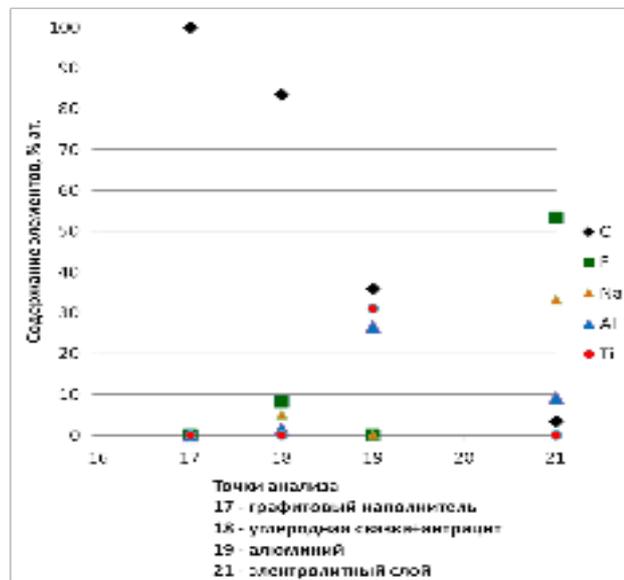


Рисунок 3.51 – Точки энергодисперсионного анализа участка 1 образца УГ2

Графитовый наполнитель катода (точка 17) полностью состоит из углерода без каких-либо примесей, в том числе натрия. Логичным результатом также представлена углеродная связка образца (точка 18), которая пропитана электролитом, по составу приближенного к криолиту – $Na_{3,3}AlF_{5,4}$.

Примечательным является состав алюминиевой фазы (точка 19), в которой обнаружены Al, Ti, C и O соответственно 36, 31, 26 и 7 % ат. Учитывая чрезвычайно низкую растворимость в алюминии его карбида Al_4C_3 (10 ppm) и TiC (200 ppm титана и 50 ppm углерода), алюминиевый слой предположительно насыщен частицами (но не раствором) этих соединений. Соотношение фаз на основании имеющихся данных вычислить невозможно, поскольку алюминий может взаимодействовать с титаном до образования интерметаллидных соединений типа $TiAl_3$. Кроме того, могут присутствовать оксиды алюминия и титана.

Точка 21 принадлежит электролитной прослойке, которая расположена между углеродным катодом и слоем алюминия, и соответствует составу $Na_{9,9}Al_{2,7}CF_{15,8}$ или $9,9NaF \cdot 2AlF_3 \cdot \frac{1}{3}Al_4C_3$. И этот состав позволяет предполагать присутствие в расплаве с высоким к.о. насыщенного раствора карбида алюминия Al_4C_3 .

Полученные данные точек сканирования подтверждаются анализом этого же участка по точкам линии (Рисунок 3.50), проведенной через фазы углерод-электролит-алюминий.

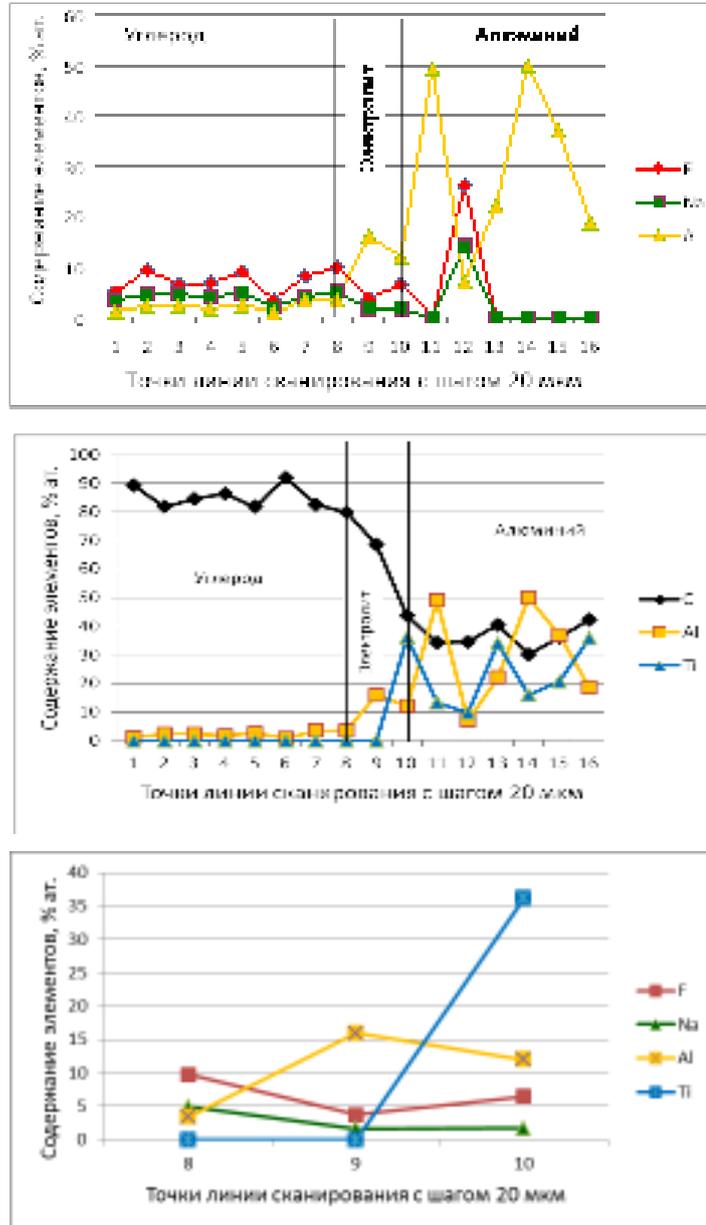


Рисунок 3.52 – Изменение концентраций компонентов электролита на участке 1 образца УГ2

Прежде всего, отметим толщину электролитной прослойки в анализируемом месте, которая составляет всего 40-50 мкм. До этого слоя (до точки 8 линии) углеродный катод пропитан криолитом. Присутствие алюминия в приповерхностном слое катода и совместное присутствие углерода и алюминия в электролитной прослойке позволяет предполагать образование карбида алюминия в этих зонах. Наоборот, титан здесь отсутствует, но содержится в алюминии в виде

раствора и интерметаллидных включений $AlTi_3$ или Al_3Ti . Эти включения можно различить в композиционном контрасте в виде светлых игловидных кристаллов. Но при EDS картировании этих кристаллов не обнаруживается, но только равномерное распределение титана в слое алюминия.

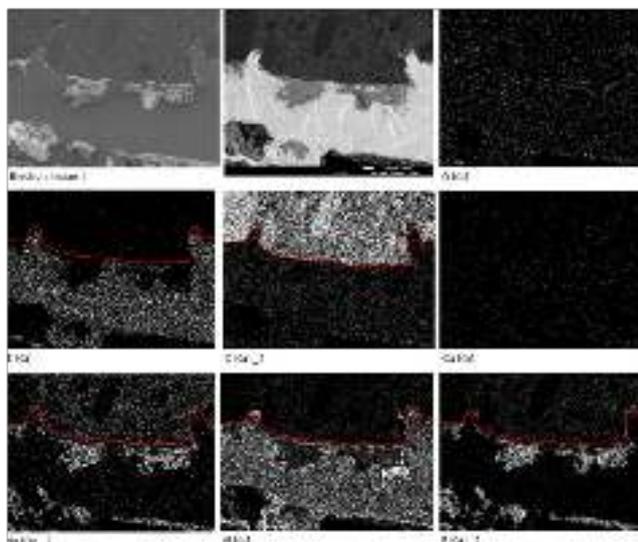


Рисунок 3.53 – ЭДС-картирование участка 1 образца УГ2

При внимательном рассмотрении карт Na, Al и F можно заметить, что между поверхностью углерода (красная линия) и распределением Na и F имеется просвет, который заполнен Al и O. Это предполагает присутствие оксида алюминия на углеродной поверхности, который может быть продуктом окисления карбида алюминия анодными газами:



или продуктом гидролиза карбида алюминия по реакциям:



В заключении еще раз обратим внимание на тонкую электролитную прослойку электролита между поверхностью катода и алюминия. На Рисунок 3.54 представлен другой участок образца УГ2.

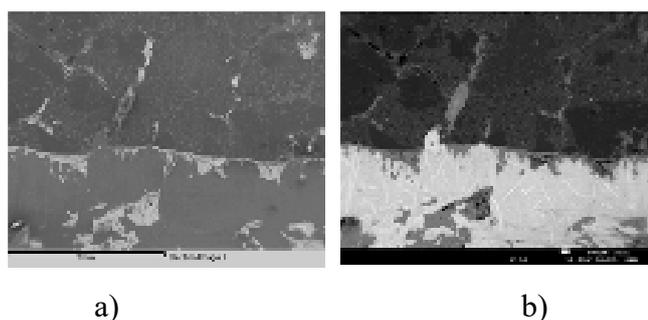


Рисунок 3.54 – Микроструктура участка 4 образца УГ2 (x30):

а) во вторичных электронах; б) в обратноотраженных электронах (композиционный контраст)

Эта прослойка по толщине около 50 мкм с локальными участками скоплений электролита. На Рисунок 3.55 можно отчетливо наблюдать отслоение алюминиевого слоя от псевдосмачиваемой поверхности углеродного катода точно по прослойке электролита.



Рисунок 3.55 – Вид фрагмента образца УГ2 после опыта и через 14 суток выдержки на воздухе

По сути, электролитная прослойка при разложении на воздухе, а возможно и при затвердевании, оказывает расклинивающее воздействие на слой алюминия со слабой адгезией к поверхности катода.

Для РСМА исследований были отобраны и подготовлены образец от боковой (УГ4Б) и образец от торцевой (УГ4-Т) поверхностей (Рисунок 3.56).

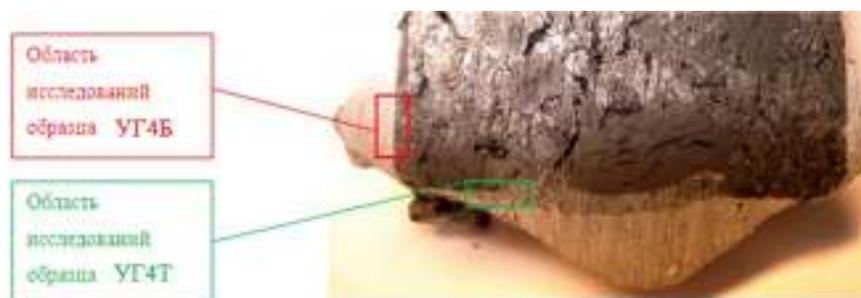
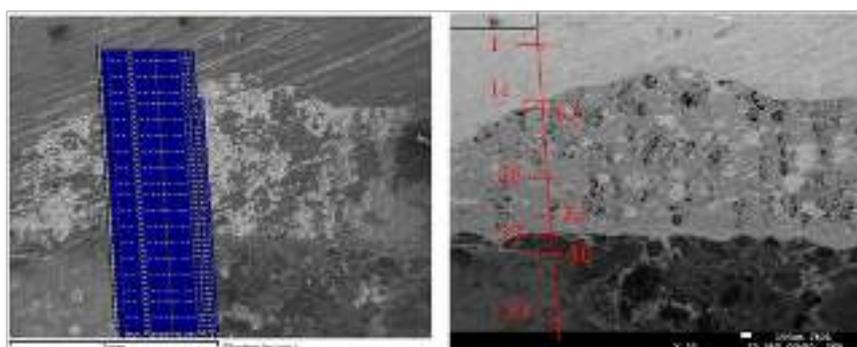


Рисунок 3.56 – Поперечный разрез образца

Образец УГ4-Т участок 1. Данный участок интересен наличием резко выделяющегося слоя толщиной около 1000 мкм, отчетливо наблюдаемого визуально на фото (Рисунок 3.56) и под электронным микроскопом. Именно через этот участок проведена линия сканирования (Рисунок 3.57), которая для наглядности скопирована на вид композиционного контраста.



a)

b)

Рисунок 3.57 – Микроструктура участка 1 образца УГ4Т (x30):
a) во вторичных электронах; b) в обратноотраженных электронах

Прежде всего, обращает на себя внимание аномально малое количество титана в зоне алюминиевого слоя и отсутствие его в контрастной области и углероде. В то же время в алюминии присутствует достаточно большое количество бора (25-50 % ат.) и углерода (7-15 % ат.).

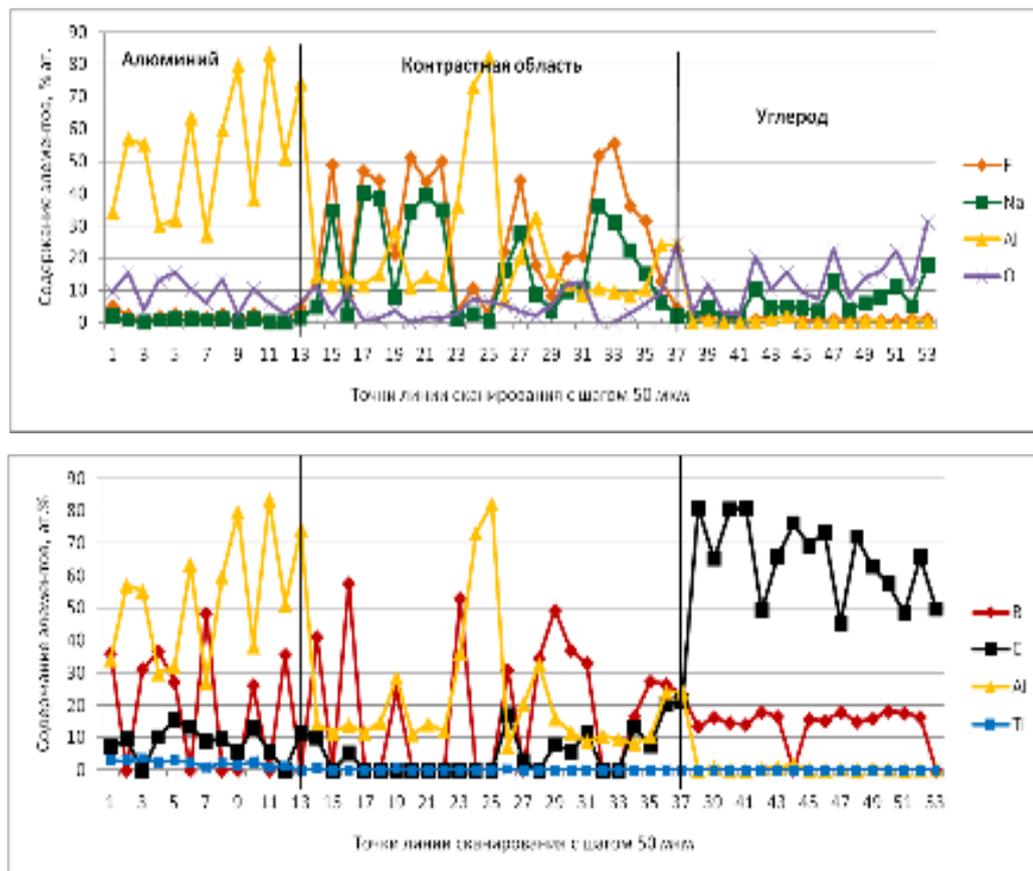


Рисунок 3.58 – Результаты EDS анализа участка УГ4Т-1 по линии точечных спектров

В контрастной области доминирующими являются компоненты электролита, близкие по составу (соотношению элементов) к криолиту. В поверхностном слое углеродного катода (точки 34-37) возрастает количество алюминия и углерода, что указывает на присутствие карбида алюминия, количество которого по данным РФА составляет 7,39 % масс. Состав в точках 34 и 35 можно представить как $Al_{3,5}C_3$.

Заметим, что представить какие-либо соединения ни в алюминиевой, ни в контрастной зоне не представляется возможным. Соотношение компонентов EDS анализа в этих зонах не позволяет представить ни стехиометрических соединений электролита, ни твердых растворов титана или бора в алюминии. По-видимому, в результате регулярных возмущений режима электролиза (анодных эффектов) произошло нестехиометрическое перемешивание элементов.

Обращает на себя внимание очень незначительное (менее 1% ат.) содержание в углеродной поверхности элементов электролита (фтора и алюминия), а наличие бора, натрия и возросшее количество кислорода позволяет предполагать присутствие соединений в системе Na – B – O, например $Na_2B_4O_7 = Na_2O \times 2 \cdot B_2O_3$.

Сказанное подтверждает ЭДС-картирование участка (Рисунок 3.59). В контрастной области отчетливо и полно совпадают области распределения Na, Al и F. Титан в небольших количествах присутствует только во внешних областях алюминиевого слоя. Совпадающие области Na и O практически одинаковой интенсивности свидетельствуют о присутствии в углеродной фазе Na_2O .

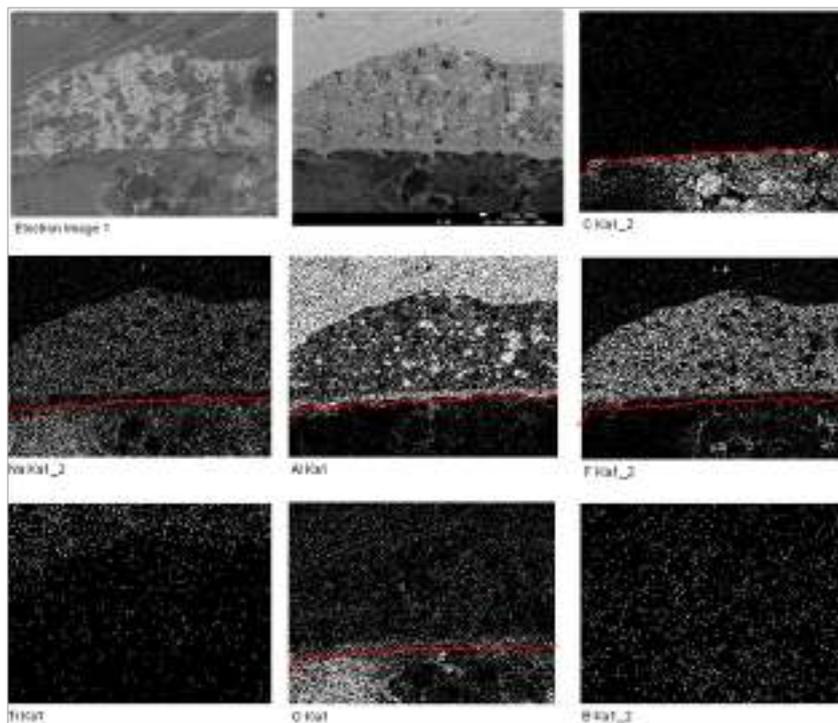
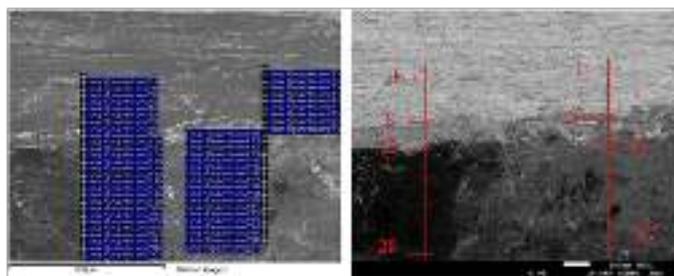


Рисунок 3.59 – ЭДС-картирование участка 1 образца УГ4-Т

Свидетельством турбуленции в прикатодном объеме может служить присутствие капель алюминия в контрастной области. И попасть в эту зону капли алюминия могли только при состоянии контрастной области в жидком виде. Но в то же время эта электролитная смесь с карбидными и оксидными частицами имеет немногим большую плотность, чем алюминий. Плотность, величина которой позволяет электролитной прослойке располагаться под алюминием, а с другой стороны, не препятствует проникновению в ее объем капель алюминия.

Следует отметить также узкую 100 мкм прослойку между контрастной (электролитной) областью и углеродной поверхностью, в которой совпадает распределение только алюминия и кислорода. Это предполагает присутствие оксида алюминия на углеродной поверхности, который может быть продуктом окисления или гидролиза карбида алюминия по реакциям (3.50), (3.51), (3.52), (3.53). В контрастной области включения капель алюминия.

Образец УГ4-Б участок 1. Данный участок на боковой поверхности катода не обнаруживает визуального присутствия прослойки электролита между алюминием и углеродом. Но при 100 кратном увеличении она видна особенно в обратноотраженных электронах и равна примерно 100-200 мкм (Рисунок 3.60).



a)

b)

Рисунок 3.60 – Микроструктура участка 1 образца УГ4Б (x100):
а) во вторичных электронах; б) в обратноотраженных электронах

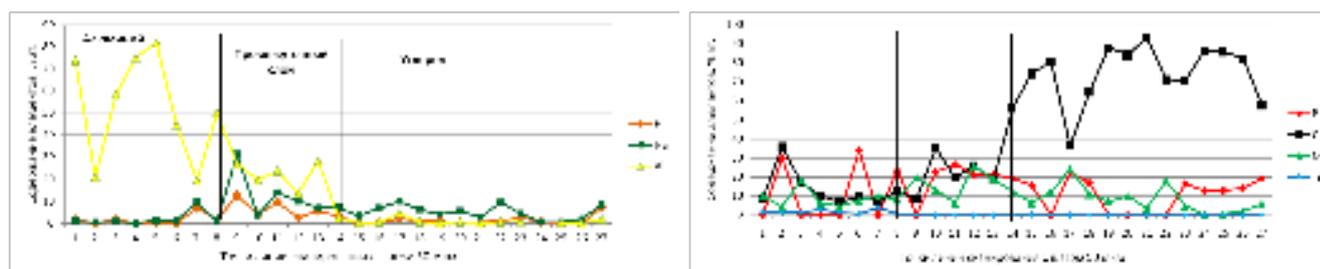


Рисунок 3.61 – Результаты EDS анализа участка УГ4Б-1 по линии точечных спектров

По данным ЭДС-анализа (Рисунок 3.61) этот слой представляет собой смесь составляющих электролита, углерода, бора и кислорода. Наличие прослойки электролита также отчетливо прослеживается при ЭДС-картировании этого участка (Рисунок 3.62).

Отметим, что в приповерхностном слое, как и в предыдущем примере торцевого участка катода (УГ4Т-1), обнаруживается присутствие небольших количеств составляющих электролита, бора и кислорода.

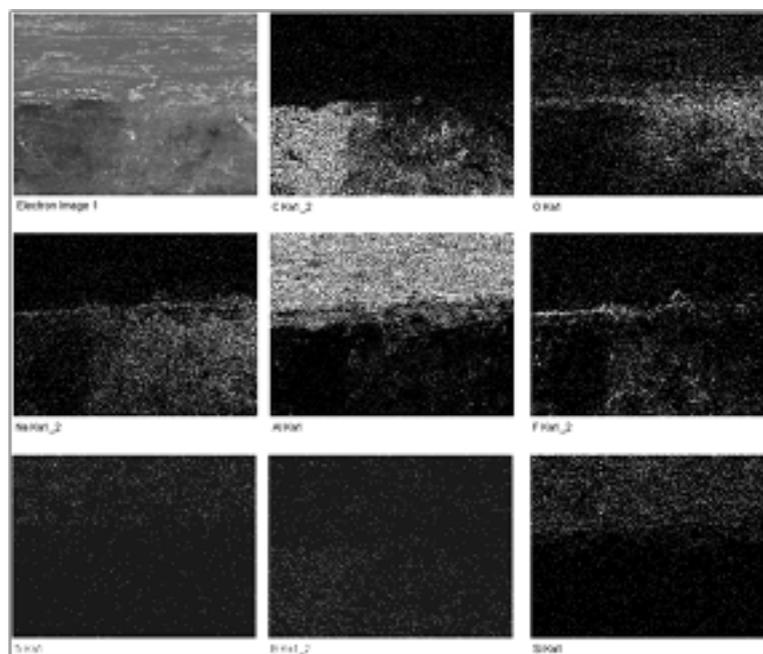
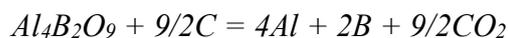
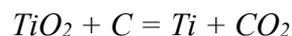
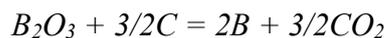


Рисунок 3.62 – ЭДС-картирование участка 1 образца УГ4Б

В эксперименте УГ5 с отдельными добавками в электролит бора, титана и алюминия эти элементы в такой же последовательности восстанавливаются на катоде:



Электролиз проходил с регулярными анодными эффектами. Тем не менее, по окончании опыта на катоде присутствовал слой алюминия с удовлетворительной адгезией к поверхности. Именно это не позволило взять пробу с поверхности катода.



Рисунок 3.63 – Внешний вид катода УГ5 после эксперимента

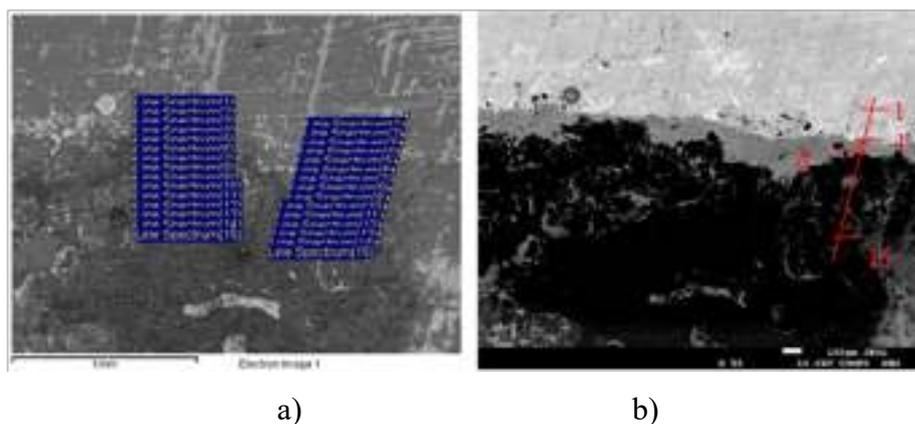


Рисунок 3.64 – Микроструктура образца УГ5 (x50):

а) во вторичных электронах; б) в обратноотраженных электронах

Для исследований были отобраны и подготовлены образцы от боковой и торцевой поверхностей. Здесь представим только один из участков торцевой поверхности катода.

Как и во всех экспериментах серии УГ, отчетливо прослеживается прослойка между алюминиевым слоем и углеродной поверхностью.

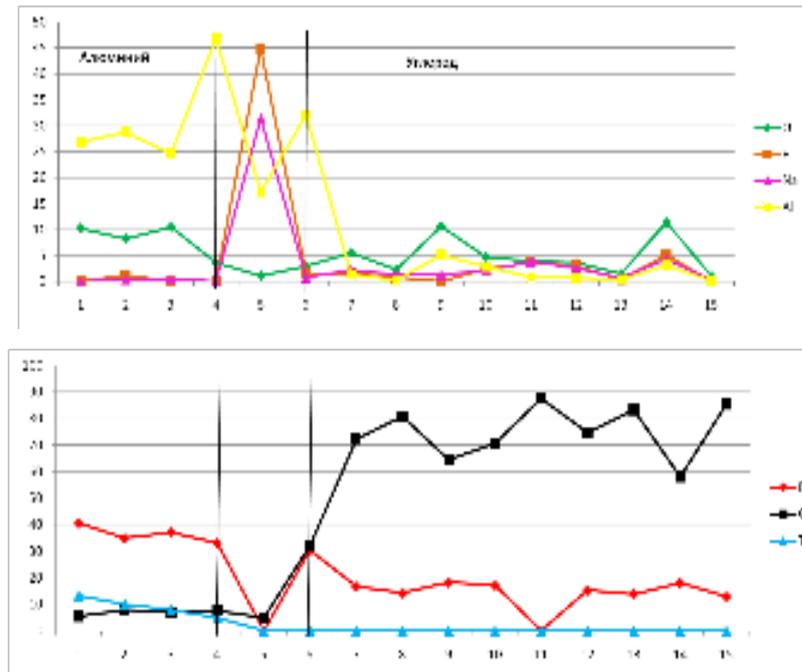


Рисунок 3.65 – Результаты EDS анализа УГ5 по линии точечных спектров

Эта прослойка практически полностью состоит из электролита, по составу близкого к криолиту. Бор и титан в этой прослойке отсутствуют.

Для наглядности, прослойку выделили на карте композиционного контраста и скопировали на остальные карты (Рисунок 3.66). ЭДС-картирование подтверждает поэлементный анализ – поля Na, Al и F в прослойке совпадают. Обращает на себя внимание практически полное совпадение полей натрия и кислорода.

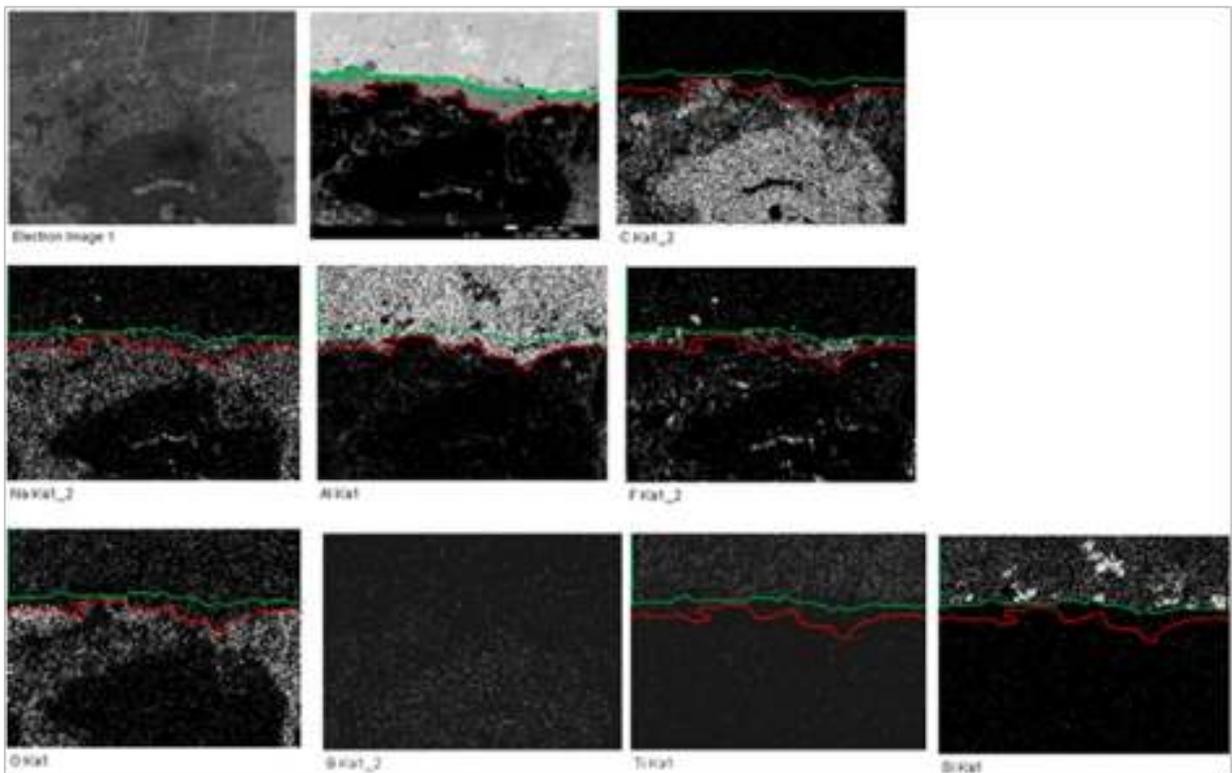


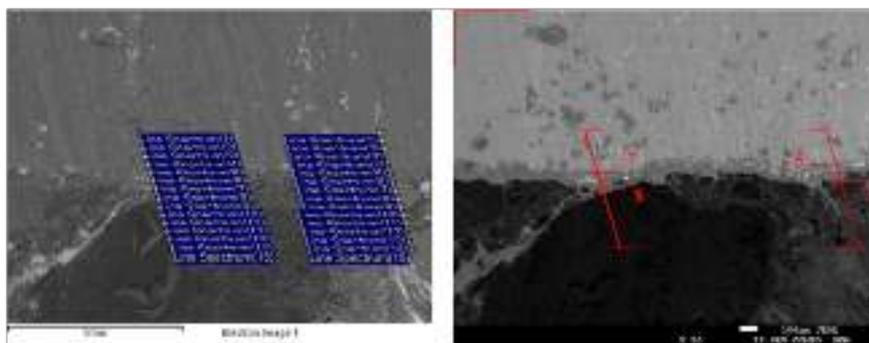
Рисунок 3.66 – ЭДС-картирование образца УГ5

Кремний в слое алюминия находится в элементарном виде в растворе и в кристаллах лепестковой формы. Кремниевые кристаллы сконцентрированы в основном на границе алюминия с электролитной прослойкой. Титан за пределы алюминиевого слоя не распространяется и также равномерно распределен в алюминии и образует с ним сплав.

В течение всего эксперимента УГ11 в электролите одновременно присутствовали алюминий, бор и титан. И тем не менее на катоде превалировал процесс восстановления алюминия $\text{Al(III)} \rightarrow \text{Al(0)}$. При этом на первом этапе этот процесс сопровождался соосаждением бора $\text{B(III)} \rightarrow \text{B(0)}$ и титана $\text{Ti(IV)} \rightarrow \text{Ti(0)}$. В результате на поверхности катода формировался смачиваемый алюминием слой карбидов титана и бора, а после покрытия поверхности слоем алюминия происходило образование боридов алюминия и интерметаллидов типа Ti_3Al .



Рисунок 3.67 – Внешний вид катода УГ11



a)

b)

Рисунок 3.68 – Микроструктура образца УГ11 (x50):

a) во вторичных электронах; b) в обратноотраженных электронах

Для исследований были отобраны и подготовлены образцы от боковой и торцевой поверхностей. Здесь представим только один из характерных участков торцевой поверхности катода. На участке (Рисунок 3.68) отчетливо наблюдается 100 мкм прослойка электролита между слоем алюминия и углеродного катода.

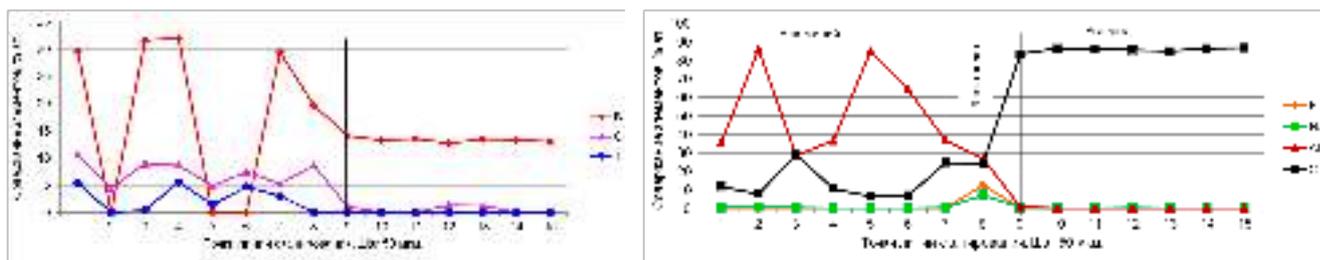


Рисунок 3.69 – Результаты EDS анализа образца УГ11 по линии точечных спектров (линия спектров слева, Рисунок 3.68)

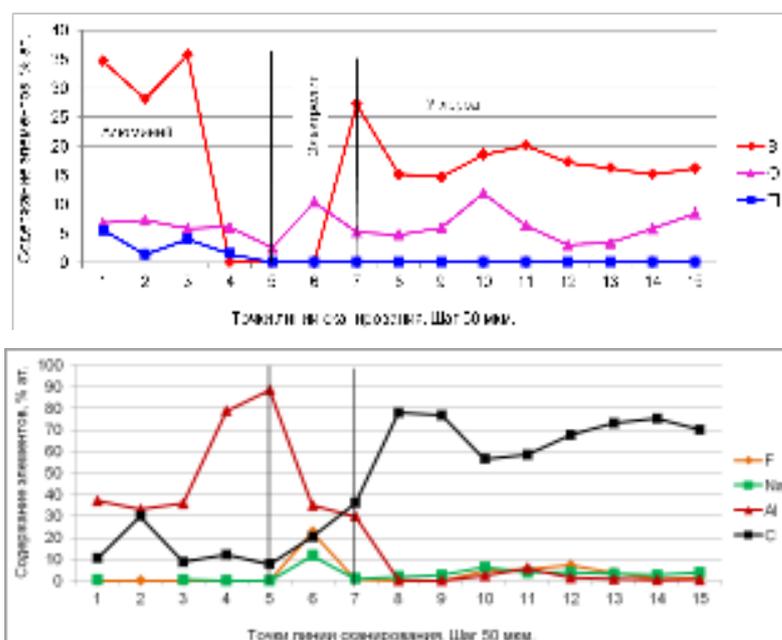


Рисунок 3.70 – Результаты EDS анализа образца УГ11 по линии точечных спектров (линия спектров справа, Рисунок 3.68)

Распределение бора по левой линии сканирования до электролитной прослойки в слое алюминия хаотическое, после чего количество бора в электролитной прослойке уменьшается и затем остается постоянным в графитовом зерне. Это крупное графитовое зерно по левой линии ниже точки 8 содержит только бор 12÷14 ат. % и небольшое количество натрия – 0,14÷0,34 ат.%. Т.е. графитовое зерно противостоит пропитке расплавом внутрь зерна, но не внедрению элементарного натрия и бора. Поэтому расплав двигается по путям наименьшего сопротивления и по EDS картированию участка можно отследить каналы Na, Al и F, по которым элементы электролита сообщаются между объемом углеродного катода и прослойкой электролита на границе алюминий-катод.

По правой линии EDS сканирования прослойка электролита находится между точками 5 и 7. В точке 6 прослойки присутствуют продукты растворения карбида алюминия $\frac{1}{3}Al_4C_3 \times 0,37AlF_3$ или $NaF \times \frac{1}{3}AlF_3 \times 0,6Al_4C_3$.

Продолжение линии сканирования до точки 15 идет в объеме аморфного углерода и обнаруживает все составляющие фильтрата электролита, но в значительно меньших количествах,

чем в прослойке. Присутствует также натрий и бор, содержание которого примерно на 5% больше, чем в графитовом зерне.

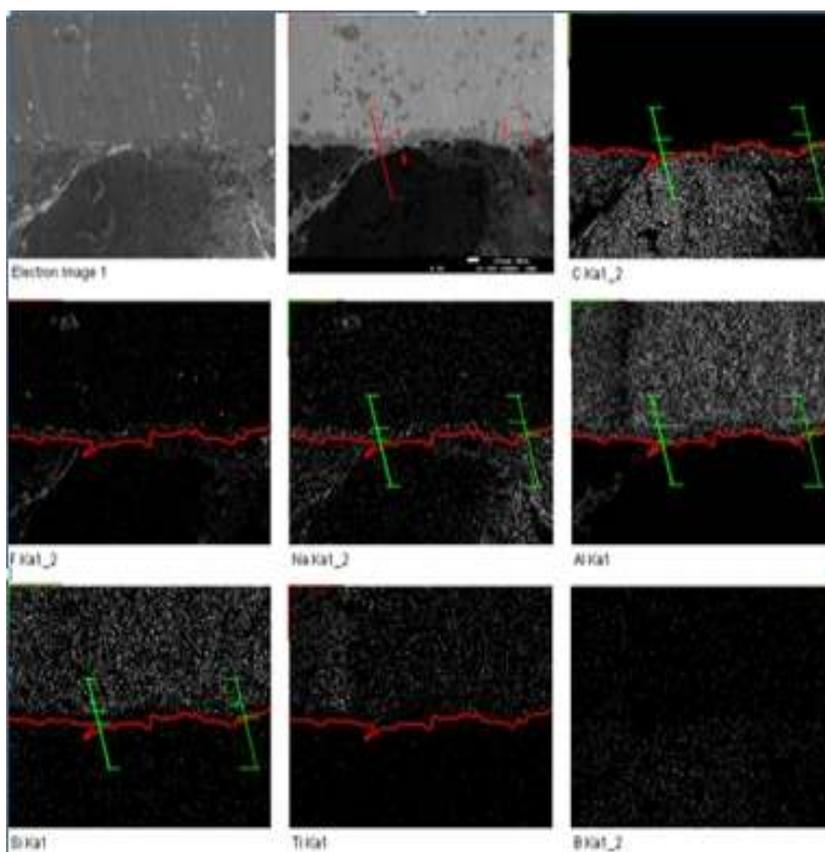


Рисунок 3.71 – ЭДС-картирование образца УГ11

Как следует из анализа соответствующих карт, сообщение электролитной прослойки с фильтратом из объема катода осуществляется по границам зерен углеродного наполнителя катодных образцов. И, по-видимому, сообщение или транзит электролита, его собственных и растворенных компонентов (например, титана или бора) происходит в обоих направлениях. По крайней мере, наличие электролитной прослойки свидетельствует о некотором временном или постоянном стабильном состоянии фильтрата, при котором электролитная прослойка не истощается и сохраняется даже при медленном остывании образца.

В заключении представим последствия гидролиза электролитной прослойки и карбида алюминия по реакции $Al_4C_3 + 6H_2O = 2Al_2O_3 + 3CH_4$. На Рисунок 3.72 можно отчетливо наблюдать деструкцию катодного тела и последовательное отслоение алюминиевого слоя от псевдосмачиваемой поверхности углеродного катода точно по прослойке электролита.

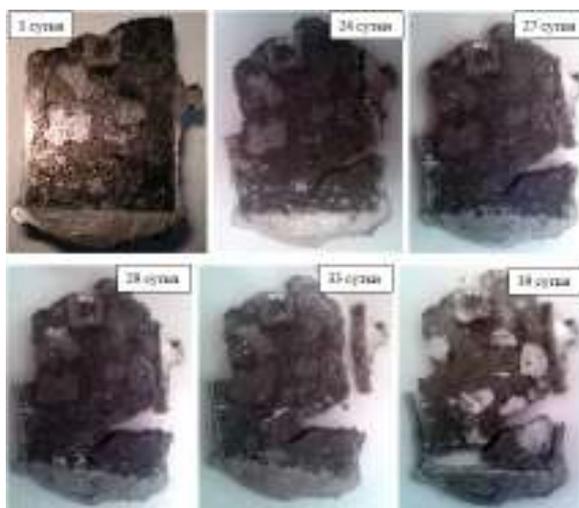


Рисунок 3.72 – Последовательность разрушения УГ11 в течение 39 суток

По сути, электролитная прослойка при разложении на воздухе, а возможно и при затвердевании, оказывает расклинивающее воздействие на слой алюминия со слабой адгезией к поверхности катода.

Эксперимент УГ12 планировался по аналогу УГ11, но с исходным составом электролита на основе технического криолита. Процесс шел стабильно, затем началась нестабильность и через 7 часов образец упал в электролит. В течение этого периода на катоде происходило соосаждение Al, Ti и B, которое сопровождалось образованием на катодной поверхности карбидов титана Ti_6C_5 , Ti_3C_2 и бора B_4C . Затем, после появления слоя или капель алюминия на углеродной поверхности, получают развитие процессы образования AlB_{12} , AlB_2 и Ti_3Al . Постепенное развитие дефицита по ионам основных элементов (Al, B, Ti) открыло возможность взаимодействия алюминия с оксидами примесей кремния $SiO_2 + 4/3Al = Si + 2/3Al_2O_3$.



Рисунок 3.73 – Внешний вид катода УГ12 после эксперимента

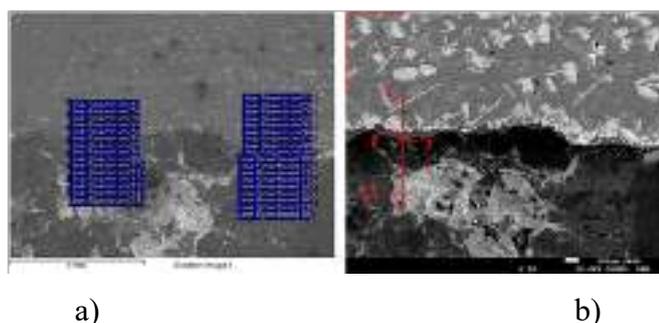


Рисунок 3.74 – Микроструктура образца УГ12 (x50):

а) во вторичных электронах; б) в обратноотраженных электронах

Продолжительность эксперимента составила всего 8 часов. Именно поэтому результаты анализа УГ12 открывают некоторые особенности эффекта смачиваемости.

Как и во всех предыдущих экспериментах, между алюминием и углеродной поверхностью присутствует прослойка электролита. Толщина прослойки за 8 часов эксперимента составляет 20–50 мкм (см. между точками 6 и 7). Для анализа общей картины на Рисунок 3.75 ограничим поверхность углеродного катода и скопируем на остальные карты.

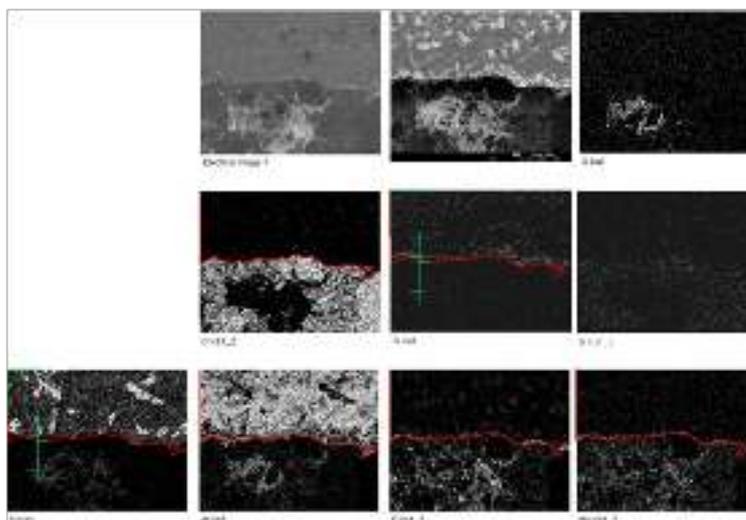


Рисунок 3.75 – ЭДС-картирование образца УГ12

Представляет интерес состав электролита в объеме крупной (1-1,5 мм) поры, расположенной в объеме углерода. Помимо NaF в расплаве содержится кремний, алюминий и кислород. И наоборот, бор, который равномерно распределен по телу катода, отсутствует в электролите поры (необъяснимо). Алюминий и кислород в крупной поре, по-видимому, содержатся в виде Al_2O_3 , что можно определить по полному совпадению их полей в виде латинской «Z».

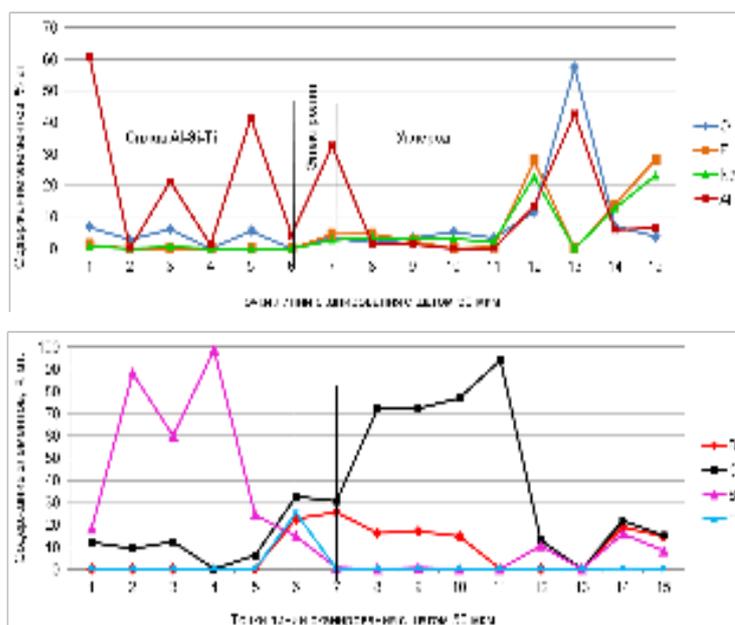


Рисунок 3.76 – Результаты EDS анализа участка УГ12 по линии точечных спектров

По линии сканирования в алюминиевой и углеродной области титан отсутствует. Единственная точка его присутствия в количестве 25 ат. % соответствует области его накопления непосредственно перед электролитной прослойкой.

Предварительно отметим, что прослойка электролита расположена строго над поверхностью углерода и состоит из компонентов электролита Na, Al, F, O, B, как и фильтрат электролита в теле углеродного катода. Чтобы отчетливее отследить строение границы раздела увеличим соответствующие карты. Красной линией ограничим поверхность углерода, зеленая линия ограничивает тонкий слой электролитной прослойки между алюминиевым сплавом и поверхностью углерода.

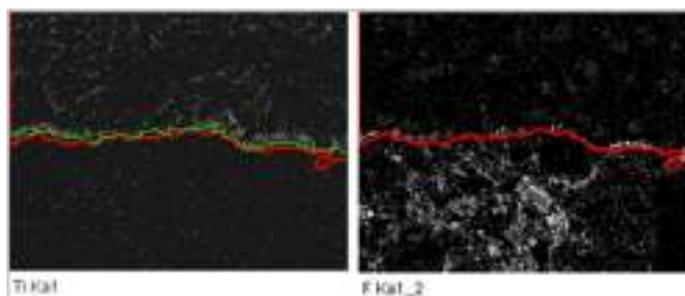


Рисунок 3.77 – Карты титана и фтора образца УГ12

Можно видеть, что электролитная прослойка не сплошная, на некоторых участках алюминиевый слой соприкасается с углеродной поверхностью. Тем не менее, титан накапливается непосредственно над электролитной прослойкой. Это означает, что даже тонкий 20÷50 мкм слой электролита является препятствием для проникновения титана к углеродной поверхности и обладает электронной проводимостью. В противном случае (при ионной проводимости) в слое электролита происходил бы электролиз с соответствующим растворением положительной поверхности алюминия и его примесей и последующее их восстановление на углеродной катодно поляризованной поверхности. То есть, в конечном итоге при ионной проводимости электролитной прослойки она была бы выдавлена или истощена.

Обратим внимание, что линия сканирования в алюминиевой области проходит через кристаллическое образование кремния (Рисунок 3.74). EDS анализ по этой линии обнаруживает 18÷100 % содержание кремния (Рисунок 3.76). С течением времени кристаллы кремния растворяются в алюминии до образования сплава с равномерным составом. Но здесь анализ соответствующих карт указывает, что кремний в алюминии после 8 часов опыта присутствует еще в элементарном виде в форме грубых кристаллов вытянутой формы (Рисунок 3.78).

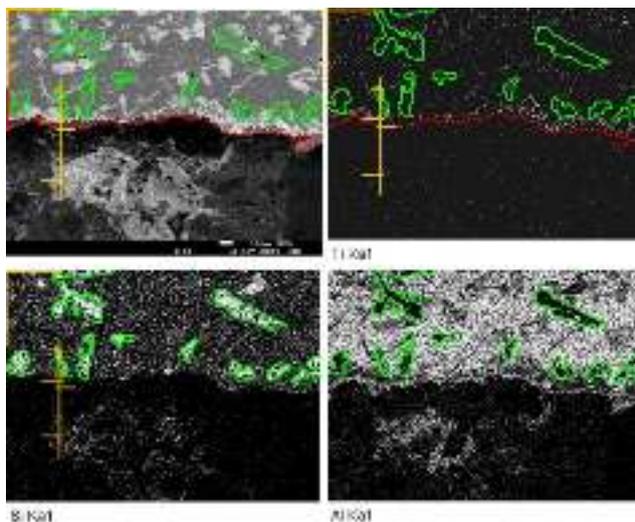


Рисунок 3.78 – Микроструктура участка, карты алюминия, кремния и титана

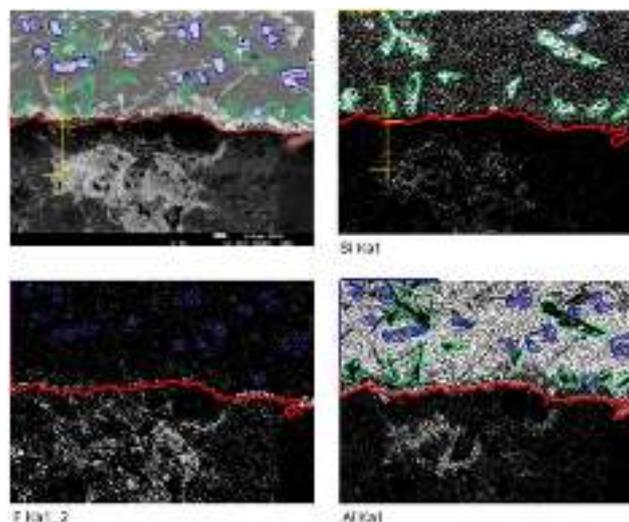


Рисунок 3.79 – Микроструктура участка, карты алюминия, кремния и фтора

Интересными включениями в слое алюминия в виде глобулярной формы (синий контур на Рисунок 3.79). Из индивидуальных карт они совпадают только с распределением фтора в слое алюминия. По-видимому, это включения электролита из-за турбулентности расплава или внедрены при перераспределении алюминия при падении образца в электролит.

Вероятно, титан в алюминии также присутствует на данном этапе в соединении с алюминием (Al_3Ti , $AlTi$, $AlTi_3$). Его присутствие можно заметить по всей области алюминия в виде тонких вытянутых игловидных кристаллов в полях кремния и титана. Эти кристаллы, также, как и грубые кристаллы кремния, можно наблюдать в объеме алюминия в композиционном контрасте и как исключения на карте алюминия. Кроме того, титан находится в соединении с кремнием.

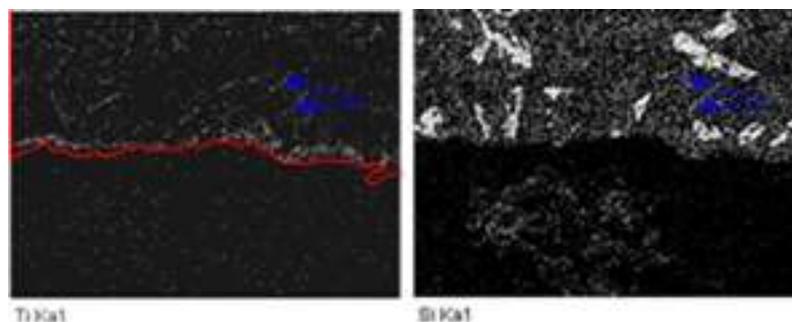


Рисунок 3.80 – Микроструктура участка, карты кремния и титана

Последнее можно утверждать по нескольким совпадениям повышенной интенсивности игловидной формы в полях кремния и титана (см. стрелки на Рисунок 3.80). И это свидетельствует о возможном взаимодействии этих элементов в объеме алюминия до соединений типа $TiSi_2$, Ti_5Si_3 , Ti_3Si_4 и $TiSi$. Причем титан и кремний в данном эксперименте распределены только в алюминии. Сплав Al-Si-Ti соприкасается с катодом только дискретно, что можно видеть по граничной красной линии, которую мы обозначили на углеродной поверхности.

3.4.4 Смачиваемость, псевдосмачиваемость и пассивирование катодов

Многочисленные попытки в определенных условиях электролизного эксперимента получить сплошной $Ti-B-C$ слой на углеродной поверхности заканчивались визуальным смачиванием катода слоем электролитически осажденного алюминия. И этот результат можно было бы признать успешным и приемлемым для реализации технологии в промышленных масштабах. Но при ближайшем рассмотрении наблюдаемую смачиваемость мы вынуждены квалифицировать как "псевдосмачиваемость", поскольку контакт алюминия с поверхностью реализуется через малоподвижную электролитную прослойку дискретной толщины $50\div 500$ мкм.

Вероятно, главная причина неубедительного результата многолетних исследований различных авторов [273 - 281, 302 - 308] и нашей попытки создания Al-смачиваемых покрытий методом электроосаждения заключается в крайне неоднородной поверхности углеродных материалов с многочисленными микро- и макронеровностями, трещинами, порами. Первые признаки этой зависимости обнаружены в постановочных экспериментах с катодами, поврежденными механически при фрезеровании до установленных размеров. Селективный выбор образцов с визуально качественной поверхностью и дополнительной шлифовкой существенно не изменил характер процесса электролиза с твердыми углеродными катодами. Воспроизводимость нестабильного процесса электроосаждения на катоде титана, бора и алюминия была высокой (раздел 3.4.1). Динамика напряжения на ячейке и результаты электронно-микроскопических исследований поверхности углеродных катодов обнаруживают взаимосвязь между нестабильным режимом процессов электролиза с применением твердых катодов, состоянием их поверхности и межфазной границы алюминий-катод. И эти выводы поддерживались общеизвестным фактом неизбежного присутствия на поверхности поликристаллических мономатериалов или композитов физической и химической микродефектности, которая приобретает в технологическом цикле синтеза исходных порошковых материалов, при их прессовании и термической обработке.

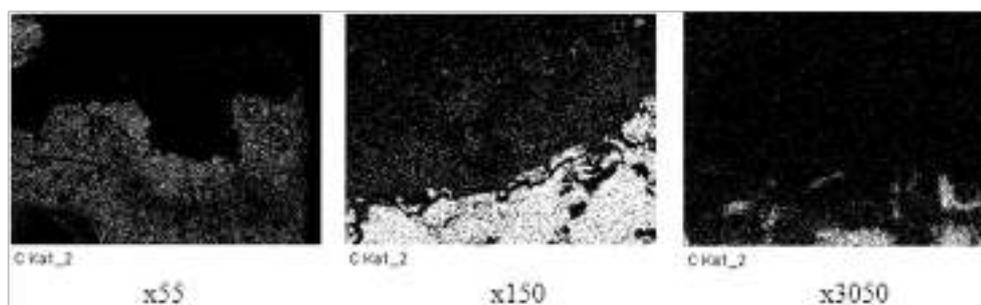


Рисунок 3.81 – Поверхность углеродного катода при различных увеличениях
 Физические микродефекты состоят из точечных впадин, закрытой и открытой пористой структуры, микротрещин, неслитин, разрывов и складок (см. Рисунок 3.13 и Рисунок 3.81). Именно такую поверхность имеют крупногабаритные прессованные или литые катодные изделия из смачиваемых алюминием материалов, которые продолжительное время испытывают и

предполагают использовать в электролизерах нового поколения с дренированными катодами и с вертикальным расположением электродов. И это обстоятельство требует подробного рассмотрения вероятных механизмов формирования межфазной электролитной прослойки ("псевдосмачиваемости") по двум отдельно или совместно действующим механизмам – капиллярному и электрохимическому.

3.4.4.1 Капиллярный механизм формирования "псевдосмачиваемости"

В алюминиевом электролизере для рабочей поверхности электродов реализуется так называемое *иммерсионное смачивание* расплавами электролита и алюминия, в котором участвуют две фазы – жидкость и твердое тело. Смачиваемость проявляется в частичном или полном растекании алюминия и электролита по твердой поверхности катодов, пропитывании их пористой структуры и характеризуется краевым углом смачивания между расплавами и катодами (θ_{Al-Cat} , $\theta_{эл-Cat}$, град.), поверхностным натяжением алюминия (σ_{Al} , Н/м) или электролита ($\sigma_{эл}$, Н/м) и адгезией расплавов к твердой поверхности электродов. Удельная работа адгезии ($W_{адг}$, Н/м) определяется как энергия, необходимая для разделения твердой и жидкой поверхностей, т. е. мера прочности сцепления твердого и жидкого тела. Все эти параметры связаны следующим уравнением:

$$W_{адг} = \sigma \cdot (1 + \cos \theta_{Al(эл)-Cat}) \quad [Н/м] \quad (3.54)$$

В результате адгезионного взаимодействия система становится двухфазной, и начальная энергия Гиббса снижается на величину, равную мольной работе адгезии:

$$\Delta G + W_{адг(мол)} = 0 \quad \Delta G = -W_{адг(мол)}, \quad [Дж/моль] \quad (3.55)$$

Пересчет в удельную работу адгезии осуществляется по формуле:

$$W_{адг} = \frac{W_{адг(мол)}}{S_M} \quad [Н/м] \quad (3.56)$$

$$S_M = \left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot (N_A)^{1/3} \quad [м^2/моль] \quad (3.57)$$

где S_M - площадь, занимаемая молекулами моноатомной пленки вещества, $м^2/моль$; M - молекулярная масса твердого материала; ρ – плотность, $кг/м^3$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ - число Авогадро.

Различают следующие типы адгезии:

- Механическая адгезия – образуется за счет присутствия таких неровностей поверхности, как углубления, трещины, щели, при развитии которых образуются микроскопические поднутрения. Причем, если краевой угол меньше 90° , то шероховатость его уменьшает; а если больше 90° - увеличивает.
- Физическая адгезия – образуется по механизмам межмолекулярного взаимодействия (Ван-дер-Ваальсовое, полярные взаимодействия). Величина возникших сил притяжения не велика,

даже если они и обладают высоким значением дипольного момента или повышенной полярностью (измеряется единицами $\kappa Дж/моль$).

- Химическая адгезия – прочная адгезионная связь образуется в результате взаимной диффузии или адсорбции с последующим образованием ковалентных или ионных соединений на поверхности (измеряется десятками и сотнями $\kappa Дж/моль$). Химически активные металлы к твердой поверхности, например алюминий к углероду, лучше смачивают поверхность. Но степень смачивания в системе зависит от прочности связи $Al-C$ в карбиде Al_4C_3 , а также от его растворимости в алюминии и электролите.

Для преодоления энергии сцепления жидкости с твердой поверхностью необходимо затратить удвоенную энергию поверхностного натяжения алюминия или электролита, которая определяется как работа когезии:

$$W_{\text{ког}} = 2 \cdot \sigma_{Al(\text{эл})} \quad [H/м] \quad (3.58)$$

Соответственно, результаты смачивания в значительной степени зависят от соотношения работы адгезии $W_{\text{адг}}$ и противоположной ей работы когезии ($W_{\text{ког}}$, $H/м$), совершаемой силами взаимного сцепления молекул жидкости. Разность между работами когезии и адгезии называется работой растекания:

$$W_{\text{растек}} = W_{\text{ког}} - W_{\text{адг}} \quad [H/м] \quad (3.59)$$

Таким образом, существующая теория взаимодействия жидкой фазы с твердой поверхностью и известные значения поверхностного натяжения расплавов позволяют оценивать в ряде систем краевые углы смачивания θ и представлять поведение системы на границе раздела фаз. Однако в большинстве случаев, при отсутствии химического взаимодействия, углы смачивания определяют инструментальными методами (метод проекции капли, гониометрический, диаграммы отраженного света и другие) [347]. Тогда в обратном порядке при известных θ и σ рассчитывают работы адгезии и когезии.

Анализ данных по смачиваемости металлическими расплавами тугоплавких металлоподобных соединений карбидов, боридов, нитридов свидетельствует, что они смачиваются жидкими металлами значительно лучше, чем ионные соединения (оксиды) и ковалентные тугоплавкие соединения, но значительно хуже, чем металлы [348]. Соединения с более высокой прочностью межатомной связи должны менее интенсивно взаимодействовать и смачиваться жидким металлом. Это положение подтверждается экспериментальными данными по смачиванию. Например, менее термодинамически прочные бориды MoB_2 и CrB_2 лучше смачиваются медью и никелем, чем более прочные соединения TiB_2 , HfB_2 , VB_2 . Уменьшение интенсивности смачивания боридов расплавами металлов связывается с главным квантовым числом N металла, входящего в состав борида. По группам периодической системы элементов смачиваемость боридов жидкими металлами уменьшается. При этом краевой угол растет в рядах:

$VB_2 \rightarrow NbB_2 \rightarrow TaB_2$; $TiB_2 \rightarrow CrB_2 \rightarrow HfB_2$, а в периодах наблюдается обратная зависимость – с повышением главного квантового числа краевой угол уменьшается: $TiB_2 \rightarrow VB_2 \rightarrow CrB_2$; $HfB_2 \rightarrow NbB_2 \rightarrow MoB_5$. Другими словами, бориды ванадия и бора TiB_2 и VB_2 имеют лучшие характеристики смачивания в металлах, в том числе в расплаве алюминия.

Аналогичные закономерности были установлены при смачивании карбидов титана, циркония и гафния жидкими никелем и медью. Было найдено, что увеличение краевого угла смачивания наблюдается в ряду $TiC \rightarrow ZrC \rightarrow HfC$ с увеличением стабильности соединения твердой фазы. Кинетика роста карбидного слоя на границе раздела металл-углерод исследовалась рядом авторов [349]. Показано, что слои, возникающие при контакте титансодержащих расплавов с графитом, очень тонкие (менее 1 мкм при 800--1100°C). Примерно в таких же условиях хром-, ванадий- и ниобий-содержащие расплавы дают более толстые слои новой карбидной фазы (5-10 мкм), которые легко обнаруживаются при микроскопических исследованиях.

Алюминий относится к электроотрицательным элементам и имеет малый атомный радиус, благодаря чему образует с электроположительными металлами целый ряд соединений (например, Al_3Ti), в которых наряду с металлической связью имеется и ковалентная. Алюминий хорошо растворяется в других металлах на базе их решеток, а на базе решетки алюминия твердых растворов не образуется.

С более электроотрицательными элементами алюминий образует нитриды, бориды, карбиды, фосфиды и т.д. Например, с углеродом алюминий образует ограниченные твердые растворы и соединения Al_4C_3 , Al_3C ; с азотом – соединения AlN ; с бором – ограниченные твердые растворы и соединения AlB_2 , AlB_{10} , AlB_{12} ; с кремнием – ограниченные твердые растворы. Теплота образования соединений алюминия с N , C , B часто выше $Si-C$, $B-C$, $B-N$, поэтому алюминий в отличие от остальных металлов Б-подгруппы хорошо смачивает ковалентные соединения SiC , B_4C , $BN_{куб}$ и краевые углы зависят от температуры и времени контакта.

Ниже температуры 1000°C алюминий не смачивает поверхность графита. При этих температурах краевой угол смачивания θ почти не зависит от времени. При более высоких температурах начинается интенсивное растекание алюминия. Это объясняется наличием оксидной пленки на поверхности жидкого алюминия. При повышении температуры пленка разрушается и образуется контакт жидкого алюминия с углеродной поверхностью. Для графита этот порог составляет 1200°C. Растекание алюминия при этой температуре наблюдается до достижения $\theta = 38^\circ$ за $\tau = 13$ мин, после чего в зоне контакта начинается интенсивный рост кристаллов твердой фазы (карбида алюминия) [350]. Дальнейшее измерение краевого угла смачивания затруднено появлением этой фазы. Заметим, что поверхность алюминия и катода в электролизере, в том числе на их межфазной поверхности, не окислена. Поэтому вероятность смачивания и взаимодействия между ними высокая.

Таблица 3.11 – Характеристики смачивания твердых поверхностей алюминием

Система	Темп-ра, °C	Среда	θ , град.	$W_{адг}$, мН/м	Ссылка, год
Al – C	900-1000	аргон, вакуум	> 90		[350] 2003
	1200	аргон, вакуум	38		
Al – TiC (плотный)	700-1000	аргон	118÷149		[353] 1973
Al – TiC (плотный)	1000	0,1 Па	124		[359] 1990
Al – TiC (плотный)	650-1070	аргон, вакуум	117÷144	500÷1550	[321] 1986
Al – TiC (плотный)	900-1000	вакуум	60-100		[351] 2014
	> 1000		→ 0		[352] 1986
Al – TiB ₂	900-1000	аргон	98		[353] 1973
Al – TiB ₂	900-1100	аргон, вакуум	98÷160	220÷1150	[321] 1986
	1200-1400		21÷60	945÷1675	
Al – TiB ₂ (плотный)	960	Вакуум	89		[356] 2009
Al – TiB ₂ (плотный)	760	Ar, 76 ч	35		[354] 2005
	1025	Вакуум $3 \cdot 10^{-2}$ Па	9-12		
Al – TiB ₂ (плотный)	1000	Воздух	69		[355] 1991
Al – TiB ₂ (плотный)	940	Вакуум $3 \cdot 10^{-5}$ Па	20		[357] 1970
Al – TiB ₂ (плотный)	1000	0,1 Па	37		[359] 1990
Al – 60TiB ₂ -40C	1000	Электролит	53±3		[358] 1990
Криолит – TiB ₂	1050	Аргон	39		[360] 1973
Криолит – TiC	1050	Вакуум	19		

По данным [351] краевой угол смачивания карбида титана алюминием при 900-1000°C составляет 60-100°, а с повышением температуры уменьшается до нуля. Такая зависимость $\theta = f(T)$ в условиях экспериментов объясняется авторами возгонкой пленки оксида алюминия на поверхности капли и интенсификацией химических реакций на межфазной границе алюминия с компонентами твердой фазы. При этом мольную работу адгезии авторы определяют около 170 кДж/моль. Подобную зависимость наблюдали авторы [352].

Результаты инструментальных измерений краевого угла смачивания диборида титана алюминием также значительно различаются – от растекания до полного несмачивания (Таблица 3.11). Отмечается, что смачивание диборида титана с реактивной добавкой никеля 5,5 мас. % Ni наблюдается только при достижении температуры 1025°C после удаления с поверхности оксида бора и длительной выдержки [354]. В противоположность этому сообщалось, что смачивание TiB_2 наблюдалось в атмосфере воздуха при 1000°C [355]. В работе [356] определение контактного угла в системе $Al-TiB_2$ осуществляли методом соприкосновения твердых материалов с жидкими фазами с взвешиванием мениска алюминия и последующим расчетом θ по известным массе мениска на образце, $\sigma_{Al-газ}$, и периметру смачивания. В этом методе наличие оксидной пленки на жидком алюминии значительно не влияет на конечные результаты. Использовали монолитные (горячепрессованные) образцы диборида титана с порами 30-40 мкм. Смачивание пластинок TiB_2 ,

на поверхности которых присутствовал кислород до 36 ат.%, начиналось после 3-4 минутной выдержки с фиксированными значениями $\theta = 89^\circ$.

Литературные данные по поверхностному натяжению алюминия также обнаруживают значительный разброс (Рисунок 3.82) в интервале 850-1100 мН/м [361].

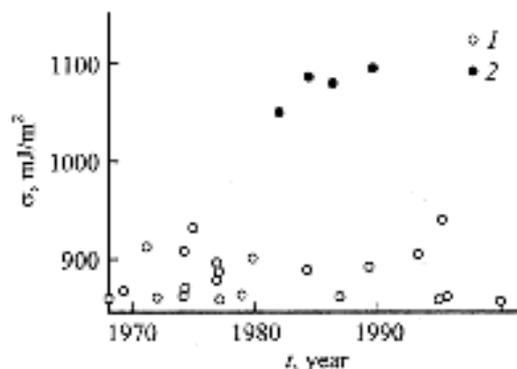


Рисунок 3.82 – σ_{Al} и год измерения [361]

1 - обычным способом,

2 – ионная очистка поверхности

В работе [362] рассмотрены причины, которые могут повлиять на определяемую величину σ_{Al} . Главным и определяющим из них является адсорбция поверхностно-активных компонентов остаточной газовой фазы на поверхности металла (кислород), а также углерод и углеродсодержащие соединения. Авторы приходят к выводу, что опубликованные в разное время значения σ_{Al} по верхнему пределу (около 1100 мН/м) относятся к очищенной поверхности алюминия, которая еще не пришла в равновесие с газовой фазой измерительной камеры. Нижний предел ($\sigma_{Al} = 350-450$ мН/м) – к равновесию в системе поверхность алюминия–ПАВ. Именно эти значения поверхностного натяжения приближены к реальным условиям состояния поверхности жидкого алюминия в алюминиевом электролизере.

Взаимодействие пористых поликристаллических изделий с расплавами солей сопровождается пропиткой пористой структуры. Этот процесс определяется P_k капиллярным давлением электролитов [363, 364]:

$$P_k = \frac{2 \cdot \sigma_{эл} \cdot \cos \theta_{эл}}{r} \quad (3.60)$$

где r – радиус капилляра (поры), м.

Как следует из уравнения (3.60), при постоянном r интенсивность пропитки порового пространства зависит не только от $\sigma_{эл}$, но и от величины $\theta_{эл}$. Кроме того, в условиях самопроизвольной пропитки при $\theta_{эл} < 90^\circ$ на скорость фильтрации оказывает глубина погружения тела – гидростатическое давление $P_{гидр}$ (Рисунок 3.83а). По мере насыщения порового и межзеренного пространства катода движение и скорость фильтрации расплава замедляется и затем стабилизируется с уменьшением капиллярного давления до нуля $P_k \rightarrow 0$. В этих условиях фильтрат в теле катода испытывает в основном гидростатическое давление $P_{гидр}$ (Рисунок 3.83б).

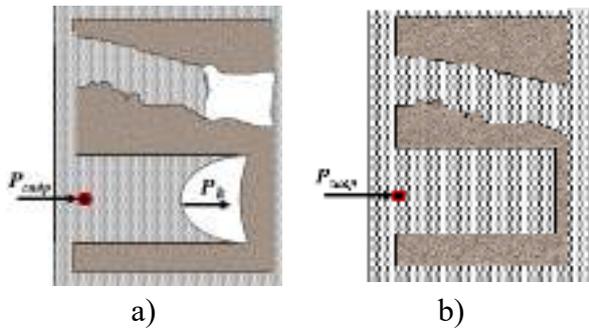


Рисунок 3.83 – Схема пропитки поликристаллического тела

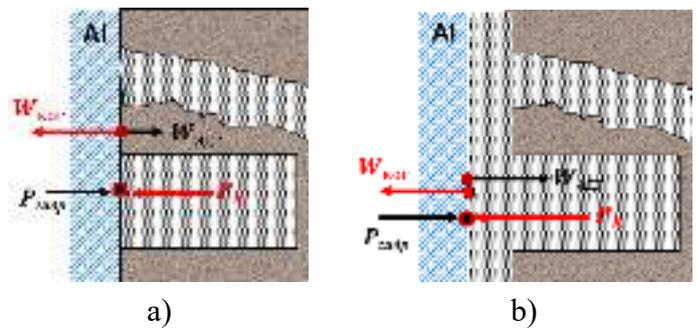


Рисунок 3.84 – Схема действующих сил на границе Al-катод

Ситуация изменяется при формировании на поверхности катода слоя алюминия, который перекрывает свободный доступ криолитоглиноземного расплава к поверхности электрода. Появляется новая граница раздела фаз “алюминий-катод” с присущими ей характеристиками смачивания и адгезии (Рисунок 3.84а).

Очевидно, что угол смачивания катодной поверхности алюминием не может быть меньше нуля. То есть, при отсутствии химического взаимодействия (химической адгезии), в соответствии с (3.54) и (3.58) работа адгезии алюминия к катодной поверхности не может быть больше работы когезии

$$\theta_{Al-cat} \neq 0^\circ \rightarrow W_{ког} \neq W_{адг}.$$

Только при полном растекании алюминия на поверхности катода эти характеристики на межфазной границе теоретически выравниваются между собой

$$\theta_{Al-cat} = 0^\circ \rightarrow W_{ког} = W_{адг} = 2 \cdot \sigma_{Al}.$$

Но в реальных условиях смачивания или несмачивания электродной поверхности алюминием когезия будет больше сил адгезии

$$\theta_{Al-cat} > 0^\circ \rightarrow W_{ког} > W_{адг}.$$

Преимущество сил разделения межфазной границы Al-катод над силами сцепления предполагает перемещение слоя алюминия, выдавливание части фильтрата из объема твердого тела и формирования тонкого равномерно или дискретно распределенного слоя электролита (Рисунок 3.84b). Перераспределение фильтрата в объеме тела и заполнение зазора между алюминием и поверхностью катода способствует возникновению капиллярного давления P_k , меняющего свое направление и действующего совместно с силами когезии.

Таким образом, в электролизере на межфазной границе “жидкий алюминий – катод” действуют противоположные пары сил:

- Адгезионные и когезионные силы;
- Капиллярное и гидростатическое давление.

В условиях установившегося равновесия между ними полная высота слоя расплавов над катодом будет составлять:

$$H = h_{эл} + h_{Al} + h_0 \quad [м] \quad (3.61)$$

где, $h_{эл}$ и h_{Al} – высота слоев электролита и алюминия соответственно, м; h_0 – высота (толщина) электролитной прослойки на межфазной границе алюминий-катод, м.

А полное гидростатическое давление будет определяться известным уравнением:

$$P_{гидр} = \rho \cdot g \cdot H \quad [Н/м^2] \quad (3.62)$$

где, ρ – плотность расплавов Al и электролита, кг/м³; $g = 9,8$ м/с² – ускорение свободного падения.

При условии динамического равновесия действующих сил на площади, равной средней площади одной поры $S_{пор}$, можем записать следующее уравнение:

$$(P_k - P_{гидр}) \times S_{пор} = (W_{ког} - W_{адг}) \times h_0 \quad [Н] \quad (3.63)$$

где, $S_{пор} = \pi \cdot r^2$ – средняя площадь закрытой поры, м².

Левая часть уравнения (3.63) представляет собой силу, действующую на ограниченную поверхность алюминия или катода, равную $S_{пор}$. Направление вектора этой силы, в сторону алюминия или катода, зависит от соотношения капиллярного и гидростатического давлений. То есть, в соответствии с уравнениями (3.60) и (3.62), вектор силы зависит от характеристик смачивания поверхности катода электролитом и высоты слоя расплавов алюминия и электролита.

Правая часть уравнения (3.63) – сила, направленная на перемещение поверхности алюминия на расстояние h_0 . Направление этой силы зависит от соотношения сил адгезии и когезии поверхности алюминия, примыкающей к поверхности катода. Подставляя в равенство (3.63) уравнения (3.59), (3.61) и (3.62) получаем формулу для расчета толщины электролитной прослойки на межфазной границе алюминий-катод.

$$h_0 = \frac{S_{пор} \times (P_k - P_{гидр}^{Al+эл})}{W_{растек} + \rho \cdot g \cdot S_{пор}} \cdot 10^{-6} \quad [мкм] \quad (3.64)$$

где, $P_{гидр}^{Al+эл} = \rho \cdot g \cdot (h_{эл} + h_{Al})$ – гидростатическое давление слоя расплавов электролита и алюминия.

В уравнении (3.64) слагаемое в числителе $\rho \cdot g \cdot S_{пор}$ имеет значения $\sim 10^{-4}$ и практически не влияет на конечные результаты расчетов (3 или 4 знак после запятой). Поэтому окончательное уравнение для расчета толщины электролитной прослойки мы можем представить как:

$$h_0 = \frac{S_{пор} \times (P_k - P_{гидр}^{Al+эл})}{W_{растек}} \cdot 10^{-6} \quad [мкм] \quad (3.65)$$

Расчеты h_0 выполнялись для углеродистых катодов и катодов цельно прессованных или с покрытием из карбида TiC и диборида TiB_2 титана при горизонтальном и вертикальном расположении электродов. В расчетах адгезионных и когезионных характеристик алюминия и электролита использовались данные по температурной зависимости поверхностного натяжения, представленные в [365] и Таблица 3.12.

Таблица 3.12 – Температурная зависимость поверхностного натяжения расплавов

Расплав	Зависимость $\sigma = f(T)$, мН/м	Ссылки
Алюминий	$\sigma_{Al} = 870 - 0,195 \cdot (T - T_{пл})$	[366]
	$\sigma_{Al} = 500 - 0,135 \cdot (T - T_{пл})$	[328]
Электролит	$\sigma_{эл} = 203 - 2,3 \cdot a - 0,128 \cdot (T - 1000)$ <i>a – концентрация AlF_3, мол. %</i>	[367, 368]
	$\sigma_{эл} = 188,3 - 0,0962 \cdot (T - 1000)$	[30]

Предполагалось, что на границе соприкосновения алюминия с катодами происходили следующие реакции:



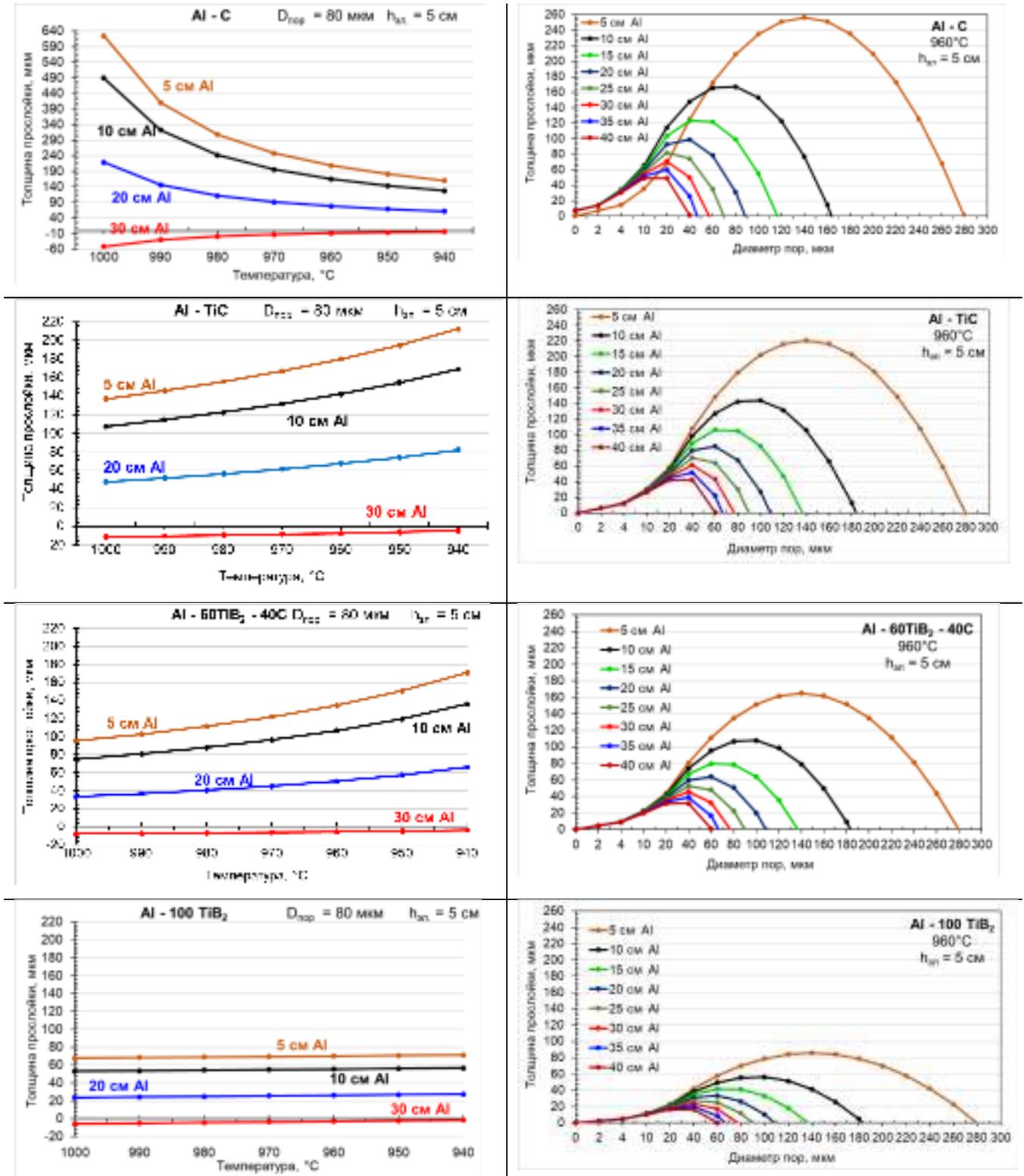
Термодинамические условия взаимодействия алюминия с углеродным катодом ($\Delta G^0_R < 0$) позволяют применить их в качестве исходных данных для расчета характеристик смачивания и параметра h_0 в зависимости от температуры, уровней расплавов алюминия и электролита, а также размеров пор поликристаллических катодов. Для расчетов вероятного формирования h_0 при взаимодействии алюминия с TiC - и TiB_2 -катодом отправной точкой служили литературные данные по смачиванию диборида титана алюминием (Таблица 3.11).

По результатам расчетов динамика формирования электролитной прослойки на межфазной границе алюминий–катод прямо пропорциональна локальной температуре (Рисунок 3.85). Причем, пространство между Al – C уменьшается с понижением температуры, что объясняется усиливающейся адгезией алюминия к углероду за счет развития взаимодействия (3.66) со снижением температуры в пределах рабочего интервала.

Наоборот, слабая термодинамическая вероятность взаимодействия алюминия с карбидом и диборидом титана (реакции (3.67) и (3.68)) обуславливает рост прослойки электролита между слоем алюминия и катодом со снижением температуры, что связано с повышением поверхностного натяжения алюминия и ростом когезионных сил.

В то же время, при температуре процесса электролиза 960-970°C толщина прослойки h_0 уменьшается в ряду $C \rightarrow TiC \rightarrow TiB_2$. Заметим также, что с увеличением уровня алюминия на подине и ростом гидростатического давления электролитная прослойка уменьшается и с превышением слоя металла 30 см не формируется. Эта зависимость объясняет, например, более стабильную работу электролизеров Содерберг на высоких уровнях алюминия 30 – 45 см.

Горизонтальное расположение электродов



Зависимость от температуры и уровня Al

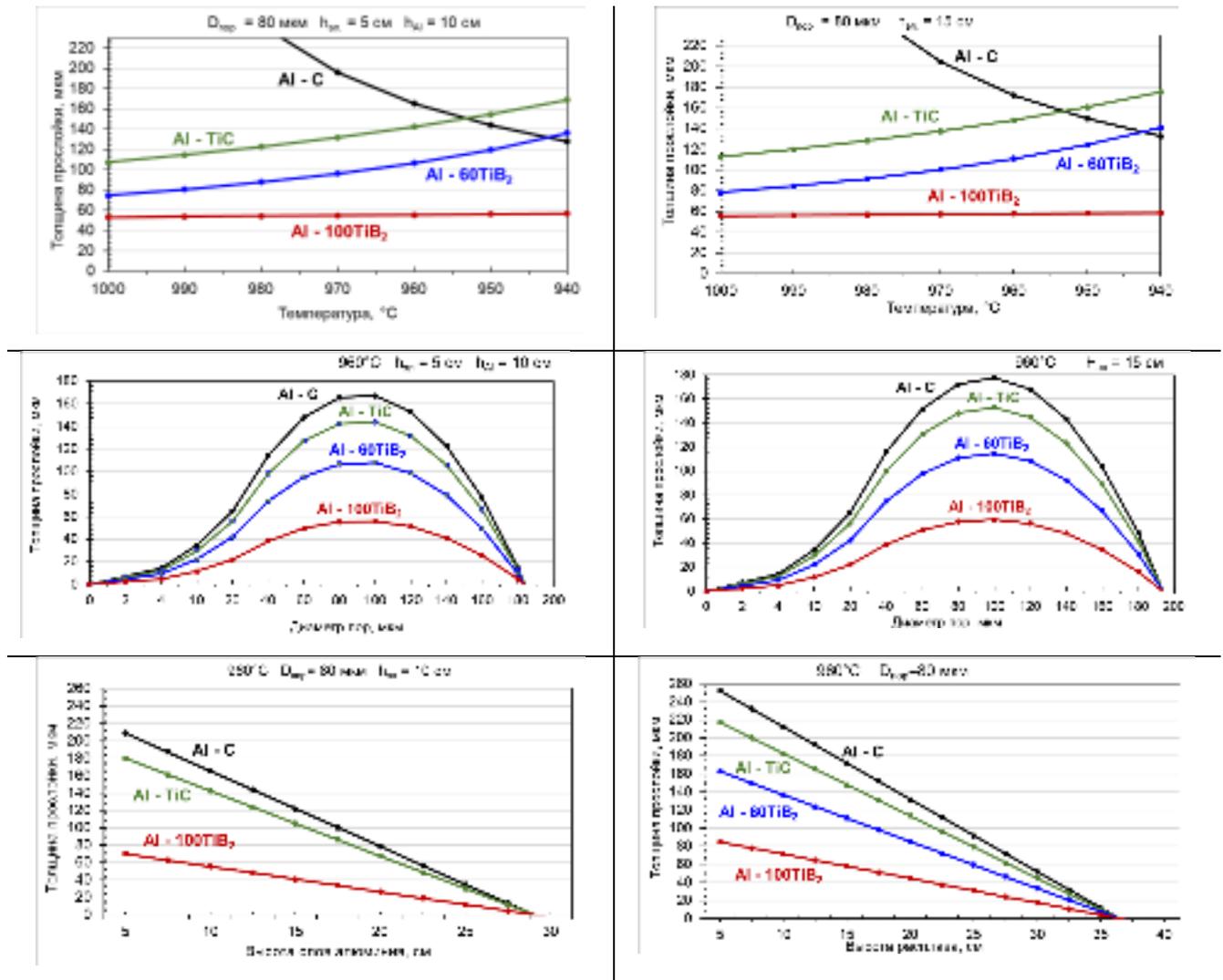
Зависимость от размера пор и уровня Al

Рисунок 3.85 – Изменение толщины прослойки электролита между алюминием и катодом

Замечательная зависимость наблюдается между толщиной межфазной прослойки и размером пор. В наиболее распространенном для композитных материалов интервале размеров туниковых пор 40 – 120 мкм для каждого из уровней алюминия на катоде существует критический диаметр, при котором толщина прослойки максимальна. Логично, что этот максимум

уменьшается с увеличением гидростатического давления (уровня алюминия) и с переходом от углеродного катода к TiC и TiB₂. На больших и малых диаметрах капилляров h_0 стремится к нулю – с увеличением размеров пор уменьшается капиллярное давление, с приближением размеров пор или дефектов от 40 к 2 мкм толщина прослойки уменьшается за счет физического сопротивления переноса жидкой фазы.

Аналогичное влияние температуры, размера поровой структуры и высоты расплава электролита на толщину прослойки наблюдается и для вертикально расположенных электродов. На рисунке ниже представлена сравнительная динамика h_0 на горизонтальных и вертикальных катодах из различных материалов (Рисунок 3.86).



Горизонтальное расположение электродов

Вертикальное расположение электродов

Рисунок 3.86 – Сравнительная динамика толщины прослойки электролита между Al и катодом

Зависимости в обоих случаях аналогичны, поскольку от расположения катодов закономерности пропитки электродов, характеристики материалов, электролита и алюминия не меняются. Отличие состоит в толщине слоя алюминия на поверхности катода. Для вертикального электрода предполагаем, что различной степени смачивание поверхности обеспечивает толщину

стекающего слоя алюминия по высоте от 1 до 5 мм. Капиллярному давлению, точнее его обратной реакции, противодействует адгезия алюминия и различное по высоте гидростатическое давление только расплава электролита.

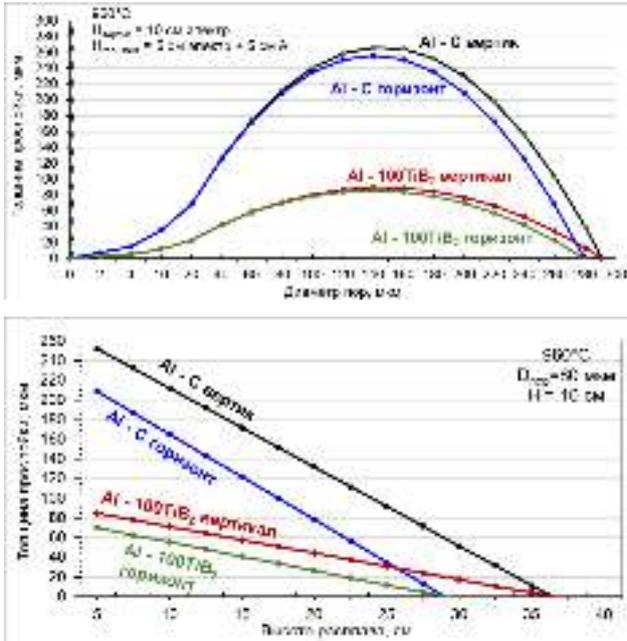


Рисунок 3.87 – Сравнительная динамика h_0 на горизонтальных и вертикальных катодах

Поэтому абсолютные значения h_0 для вертикальных катодов во всех случаях незначительно выше, чем при комбинированном формировании $P_{гидр}$ из слоев алюминия и электролита. И это отчетливо можно наблюдать на графиках (Рисунок 3.87). Кроме того, толщина межфазной прослойки будет меняться по высоте катода от максимальных значений вблизи поверхности электролита до минимальных и полного отсутствия в нижней части катода – в соответствии с настоящими расчетами после 35 см глубины погружения.

Таким образом, на поликристаллических катодах с существующей структурой тупиковых пор, не зависимо от материала образуется прослойка электролита на межфазной поверхности алюминий-катод толщиной от 20 до 500 мкм. В результате формируется наблюдаемый нами эффект «псевдосмачивания» катодной поверхности, система приобретает стабильное состояние, устойчивость или изменение которого поддерживается капиллярным и противоположным ему гидростатическим давлением. Разнонаправленные силы когезии и адгезии на границе “Al-прослойка электролита” в соответствии с уравнениями (3.54) и (3.58) равны между собой и поэтому не влияют на толщину прослойки электролита.

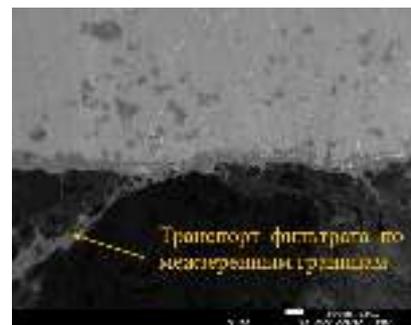
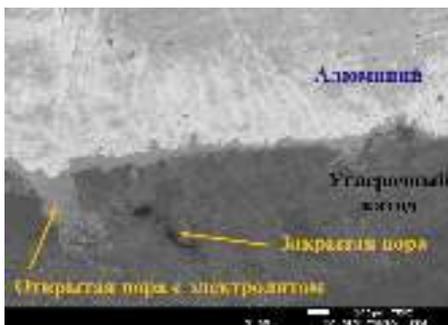


Рисунок 3.88 – Микроструктура углеродного катода после эксперимента, x55

Можно отчетливо наблюдать электролитную прослойку между алюминием и поверхностью катода, которая сообщается и подпитывается фильтратом расплава из поверхностных тупиковых пор и объема образца по межзеренным границам (Рисунок 3.88). Этот процесс перераспределения

филтрат в объеме катода начинается после образования слоя алюминия на поверхности катода, когда прекращается интенсивная подпитка из объема электролита. Изменение условий взаимодействия электролита с поликристаллическим телом требует установления в системе нового динамического равновесия действующих сил (уравнение (3.63)), результатом которого является формирования прослойки электролита на межфазной границе алюминий-катод. В этой прослойке растворяются продукты взаимодействия алюминия с его поверхностью, которые при продолжительной работе могут стать причиной пассивирования катода и нарушения нормального процесса электролиза.

Учитывая, что для катодов из TiC и 100%TiB₂ в расчетах использовались характеристики смачивания для плотных горячепрессованных изделий (Таблица 3.11), проблема «псевдосмачивания» существует и для малопористых поликристаллических катодов. Образование электролитной прослойки нельзя исключать и при беспористой, например, литой поверхности катода по электрохимическому механизму. Этот механизм реализуется на химически неоднородной поверхности, которая в агрессивной среде с течением времени преобразуется в физическую микродефектность.

3.4.4.2 Электрохимический механизм пассивирования катодов

Химическая микро- и макродефектность изделий проявляется в присутствии на поверхности и по границам зерен наполнителя оксидных пленок и включений различной интенсивности. Кроме того, катоды из диборида титана неизбежно окисляются при разогреве перед установкой в электролизер или в процессе обжига и пуска ванны [60]. В работах [309, 310] авторы фиксировали большие различия в сопротивлении керамики TiB₂ коррозионному воздействию алюминия в зависимости от присутствующих в структуре вторичных фаз. При 1000°C они наблюдали проникновение алюминия в компактный TiB₂, содержащий по границам зерна вторичную фазу оксикарида TiC_{1-x}O_x и карбонитрида титана Ti₂CN. При этом происходит деградация всех исходных свойств плотного диборида титана.

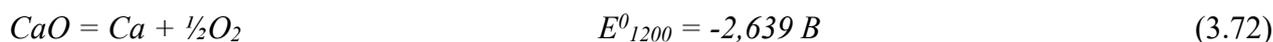
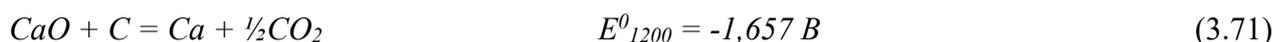
В этой связи заметим, что процессы восстановления алюминия на индифферентных твердых катодах (например, из вольфрама или диборида титана) происходят в две стадии [328]:



Присутствие на катоде чрезвычайно агрессивных субионов алюминия Al⁺ многократно увеличивает разрушительное воздействие алюминия по механизмам, исследованным авторами [309, 310]. Причем в данном случае, коррозионному воздействию будут подвергаться не только катоды, но и расположенные на минимальном расстоянии аноды.

При наличии физических микродефектов постоянный ток концентрируется на узких гранях, ребрах, микротрещинах, порах или точечных площадках выступающих

микронеоднородностей. По всей поверхности возникает высокая флуктуирующая плотность тока, которая с развитием физической микродефектности трансформируется в действительную и превышающую не только расчетную геометрическую, но и предельную диффузионную для разряда алюминия. Эти процессы неоднократно наблюдались при рассмотрении результатов экспериментов (раздел 3.4.1). Визуально на графиках непрерывной фиксации напряжения в системе они выражены постепенными или резкими подъемами напряжения до $4 \div 5$ вольт, одномоментными или продолжающимися в течение 30 – 120 минут. При таких высоких действительных плотностях тока в условиях концентрационной поляризации на катоде будут формироваться порошковые осадки диборида титана или наиболее электроотрицательных примесных электроактивных компонентов, например:



В свою очередь, эти элементы с высокой вероятностью могут взаимодействовать с материалом катода или его составляющими:



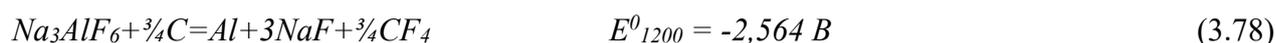
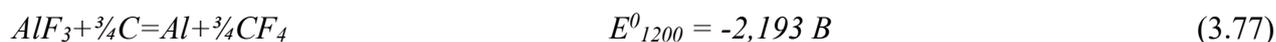
формируя изолирующий слой.

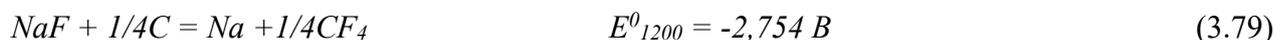
Кроме того, в условиях концентрационной поляризации и обогащении прикатодного объема электролита ионами натрия, происходит их разряд на инертном катоде с последующим взаимодействием с материалом поверхности:



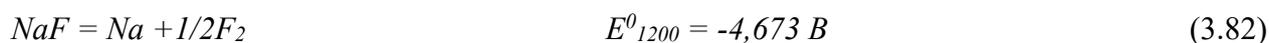
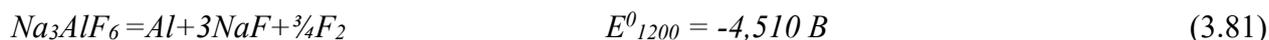
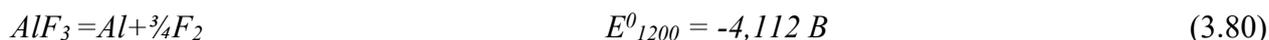
Эти вероятные процессы также изменяют состав поверхности катода, пассивируют ее метаборатом натрия $NaBO_2$ ($T_{\text{плавл.}} = 966^\circ\text{C}$) и/или гексаборатом натрия NaB_6 , являющимся изолятором с удельным электросопротивлением около $4 \cdot 10^6$ Ом·см [171]. А частичное или полное растворение бората натрия $NaBO_2$ в электролите будет увеличивать микродефектность катода. Этот процесс подтверждался результатами специальных исследований авторов [312].

Обобщая, макро- и микроучастки катодной поверхности мономатериалов или композитов имеют начальную физическую микродефектность, а также большую или меньшую реакционную активность по отношению к агрессивным компонентам рабочей среды. При продолжительной работе в агрессивной среде, то есть с развитием химической микродефектности и прогрессирующей поверхностной и объемной неоднородностью, на катоде возможно разложение компонентов электролита на реактивных катодах





или инертных катодах



с соответствующими негативными последствиями для катодных процессов и состояния электродов. Эти последствия, в условиях пассивирования электрода примесными осадками и обогащения объема расплава и приэлектродного пространства фторидом натрия, будут выражаться во взаимодействии примесных элементов с материалом катода и локальным повышением температуры плавления расплава в прикатодном пространстве. В результате поверхность не только будет менять свой состав и физическое состояние, но и пассивироваться намерзающим на электроде электролитом, тугоплавкими соединениями примесей. Эти явления наблюдались в наших экспериментах и фиксировали авторы [311] при экспериментальном моделировании электролиза в ячейке с вертикальными электродами из диборида титана (Рисунок 1.65).

3.4.4.3 Формирование псевдосмачиваемости при последовательном электроосаждении компонентов покрытия и алюминия

С учетом вероятных механизмов образования прослойки электролита и пассивирования катода в межфазном пространстве алюминий-катод мы можем представить механизм формирования электролитной прослойки в наших 24-48 часовых экспериментах. Электронной микроскопией установлено, что процессы электроосаждения бора, титана и алюминия происходили на углеродной поверхности с развитой физической микродефектностью. На такой поверхности невозможно обеспечить равномерное распределение тока и фронтальный равномерный рост синтезируемой фазы диборида титана.

Неоднородное распределение тока и потенциала по катодной поверхности, тем не менее означает, что на некоторых, совершенно не предсказуемых участках локальные значения электродных потенциалов удовлетворяют условиям осаждения компонентов покрытия и формирования тонких слоев $Ti-B-C$ соединений. Следовательно, уже в начале процесса случайным образом формируются очаговые участки карбида и борида титана. Одновременно происходит пропитка катода электролитом.

При достижении некоторого критического количества этих очаговых $Ti-B-C$ участков начинает проявляться эффект смачивания катодной поверхности алюминием, соосаждающегося на катоде с Ti и B . Этого эффекта смачивания за счет поверхностного натяжения алюминия достаточно для покрытия всей поверхности, но недостаточно для равнопрочного сцепления алюминия с углеродной основой. При этом слой алюминия ограничивает пропитку катода

электролитом. На участках, на которых карбиды/бориды титана отсутствуют, образуются очаговые соединения карбида алюминия. Таким образом, под слоем алюминия находится поверхность катода, имеющая крайне неоднородный фазовый состав и распределение – бориды и карбиды титана и алюминия.

Уже присутствующий фильтрат расплава перераспределяется в объеме катода и оттесняет слой алюминия от поверхности сначала через участки, не имеющие соединений карбида/борида титана, а затем по достижении определенной толщины, и по всей поверхности. Другими словами, недостаточная сила адгезия алюминия к поверхности уравнивается фильтратом электролита из объема катода в виде дискретной прослойки между алюминием и композитным электродом.

При этом в тонком слое электролита происходит растворение карбидборидных образований поверхности. Эти соединения (Ti_xC_y , Ti_xB_y , Al_xB_y , Al_xO_yC , Al_xC_y и др.) в растворенном виде и в виде частиц находятся в электролитной прослойке, которая, возможно, приобретает электронную проводимость. Но главное, прослойка электролита является барьером для фронтального проникновения титана (но не бора) к поверхности углерода. И это в конечном итоге может быть главной причиной отсутствия развития твердофазных взаимодействий в системе $Ti-B-C$ по поверхности катода и отсутствия сплошного смачиваемого алюминием слоя из карбидов и боридов титана.

С течением времени после завершения процесса электроосаждения, прослойка электролита изменит состав, истощится и исчезнет с последующим исчезновением эффекта смачивания. То есть, технология создания смачиваемого покрытия электроосаждением титана и бора из криолитовых расплавов на углеродном катоде не эффективна и ненадежна. Однако, подробное исследование этого процесса позволило установить причину не только "псевдосмачиваемости", но и причину ограничения в использовании твердых поликристаллических катодов для электролиза криолитоглиноземных расплавов. Причина – физическая и химическая неоднородность и микродефектность поверхности твердых катодов – это главное препятствие на пути проектирования и конструирования электролизеров с инертными электродами.

Таким образом, твердые поликристаллические катоды из индивидуальных соединений или их композиций не могут *безусловно* использоваться для электролиза криолитоглиноземных расплавов в любом исполнении, в горизонтальном и вертикальном. Логичным *условием* является организация процессов непрерывного восстановления катодной поверхности, уменьшение ее химической неоднородности и микродефектности в течение всего периода электролиза.

3.4.5 Выводы по разделу 3.4

1. В результате предварительных расчетов и экспериментов показана возможность определения напряжений, при которых достигается тот или иной потенциал разложения оксидов или оксидных комплексов.

Тем самым приобретает набор необходимых инструментов, который позволяет определять и комментировать процессы электролиза по динамике напряжения экспериментов. Это, в свою очередь, дает возможность корректировки условий процесса электролиза для повышения качества смачиваемых покрытий на углеродной поверхности катода.

2. Определены особенности раздельного и совместного соосаждения на углеродном катоде бора, титана и алюминия из криолитовых расплавов при различных плотностях тока.

В частности, подтверждены результаты теоретических расчетов о высокой вероятности пассивации катода оксидами титана низших степеней окисления и оксидными комплексами типа $3CaO \times B_2O_3 = Ca_3(BO_3)_2$ и $2Al_2O_3 \times B_2O_3 = Al_4B_2O_9$.

3. Методами РФА на поверхности катодов обнаружены соединения в системе $Ti-B-C$, в том числе карбиды и бориды титана TiB_2 , ответственные за эффект смачивания.

4. Образование $Ti-B-C$ -соединений фиксируется флуктуирующим или постоянным деполяризующим эффектом, т. е. понижением напряжения эксперимента.

В первом случае, т. е. при наличии на катоде капель алюминия, образуются очаговые или локальные участки соединений $Ti-B-C$, которые не могут обеспечить равномерное растекание алюминия по поверхности катода.

При устойчивом эффекте деполяризации в течение неконтролируемого периода, когда титан и бор взаимодействуют непосредственно с углеродом, формирование $Ti-B-C$ соединений происходит равномерно по поверхности катода, обеспечивая визуальное смачивание катода алюминием.

5. Установлены уровни напряжения электролиза, при которых достигаются потенциалы разложения оксидов в условиях эксперимента. Полученные данные будут использоваться в последующем анализе динамики электролизных процессов.

Таблица 3.13 – Напряжение разложения оксидов и их комплексов в электролизной ячейке

№	j, А/см ²	Процессы электролиза и стандартные потенциалы разложения E ⁰ , В							
		-1,607	-1,154	-1,040	-1,011	-0,983	-0,807	-0,626	-0,280
		Ca(II) →Ca(0)	Al(III) →Al(0)	Ca ₃ (BO ₃) ₂ →CaO + В	Al ₄ B ₂ O ₉ →Al+В	Ti(III) →Ti(0)	Ti(IV) →Ti(0)	B(III) →B(0)	Ti(IV)→ Ti (III)
УГ5	0,70	3,470			2,860	2,820	2,645	2,500	
УГ6			2,980			2,780			
УГ7			2,980			2,790			
УГ8			2,980			2,770	2,570		
УГ1	0,82		3,020						
УГ3			-						2,130
УГ4				3,020	2,900	2,900			
УГ9				3,020				2,650	
УГ11				3,020					
УГ12				3,030					
УГ10	0,96						2,700		
УГ2	1,3		3,095				2,740		

Этот начальный набор данных позволяет интерпретировать процессы, происходящие на электродах электролизной ячейки, и механизмы восстановления электроактивных элементов в перспективных исследованиях. Это в свою очередь позволит определять механизм твердофазных взаимодействий на поверхности и в объеме катода, корректировать методики создания смачиваемых покрытий.

6. При реализации отдельного или совместного соосаждения активных элементов в определенных условиях достигается визуальное смачивание катода алюминием, которое методами электронной микроскопии определено как «псевдосмачивание» – контакт алюминия с поверхностью реализуется через малоподвижную электролитную прослойку дискретной толщины 50-500 мкм.

7. Причина «псевдосмачивания» – неоднородная поверхность композитных материалов с многочисленными микро- и макронеровностями, трещинами, порами.

8. Химическая и физическая неоднородность поликристаллических катодов является причиной нестабильности электрохимических процессов на углеродном катоде, последствия которой выражаются во взаимодействии примесных элементов с материалом катода и локальным повышением температуры плавления расплава в прикатодном пространстве. В результате поверхность не только меняет свой состав и физическое состояние, но и пассивируется намерзающим на электроде электролитом, тугоплавкими соединениями примесей.

Таким образом, твердые поликристаллические катоды из индивидуальных соединений или их композиций могут применяться в электролитических процессах в качестве катодов при условии непрерывного восстановления качества их поверхности. Такой технологией является предлагаемая к рассмотрению технология борирования углеродтитанового катода.

3.5 Электрохимическое борирование углеродтитанового катода

Результаты исследований последовательного электроосаждения титана и бора из криолитового расплава на углеродных катодах объясняют отсутствие коммерческого приложения этого метода в алюминиевой промышленности. Как показано в предыдущем разделе 3.4, создать условия для синтеза смачиваемого покрытия этим методом равномерно по всей поверхности реальных катодных материалов чрезвычайно сложно. Физически, а следовательно, энергетически и электрохимически, неоднородная поверхность поликристаллических материалов является главным ограничением создания когерентного слоя двойных и тройных соединений в системе $Ti-B-C$. Возможность обойти это ограничение открывается при взаимодействии восстановленных элементов (т.е. бора) не только с материалом катода, но и с его специально привнесенными примесями (с титаном, в нашем случае). Таким образом, суть предлагаемого метода – электрохимическое борирование углеродтитанового катода.

3.5.1 Изготовление и анализ углеродтитановых образцов

Образцы ОАО «Укрграфит»

Работа по изготовлению образцов углеграфитового катода с добавками титана металлического проводилась в лаборатории электродного завода. Техническое задание готовилось на основании дозировочного рецепта и грансостава сухой шихты подовых блоков марки ПБ5, выпускаемых заводом «Укрграфит».

Дозировочный рецепт блоков ПБ5							
Материал	ЭКА			Графит искусственный		Зеленый бой	Пек
<i>Фракция, мм</i>	6–2,8	2,8–1	0,5–0	6–1	1–0		
<i>Содержание, %</i>	12	8	30	20	30	0 – 20	23,5±2

На основании данных по рассеву компонентов сухой шихты определили четыре основных фракционных диапазона сухой шихты подовых блоков $N_{\text{общ.}} = 4$:

Компонентная основа диапазона	ЭКА	ЭКА / Графит	Графит	ЭКА
<i>Фракционный диапазон, мм</i>	(4 + 2)	(2,8+0,5)	(0,5+0,16)	(0,071–0)
<i>Общее содержание, %</i>	~16	~22	~30	~32

Тогда количество легирующих фракций титана составит: $n_{\text{л}} = N_{\text{общ.}} - 2 = 4 - 2 = 2$, а их фракционный диапазон в основном должен располагаться в пределах 0,16–2,8 мм, то есть внутри углеродного рецепта шихты (исключаются наиболее крупная и мелкая фракции). Применялся порошок титана производства Запорожского металлургического опытно-промышленного завода (ЗМОЗ, Институт титана, г. Запорожье) по ТУ У 14-10-026-9:

Фракционный состав, мм	Титан	Массовая доля примесей, масс. %			
		железо	хлор	азот	углерод
-0,315+0,16	основа	0,35	0,08	0,05	0,03
-3+1	основа	0,15	0,06	0,02	0,01

На основании этих данных рекомендованы рецепты лабораторных углеродтитановых образцов с содержанием порошкового металлического титана от 5 до 20 мас. %.

Таблица 3.14 – Рецептура лабораторных образцов

№ состава	Компонент	Фракционные диапазоны, мм						
		6–2,8	2,8–1	0,5–0	6–1	1–0	0,3–0,16	2,8–1
1	ЭКА	12	7	26				
	Графит				20	30		
	Титан						4	1
2	ЭКА	12	5	26				
	Графит				20	27		
	Титан						7	3
3	ЭКА	12	3	20				
	Графит				20	30		
	Титан						10	5
4	ЭКА	12		18				
	Графит				20	30		
	Титан						12	8

Приготовление образцов в лаборатории Укрграфит происходило в следующем порядке:

1. Дозировка сухой шихты
2. Нагрев сухой шихты до 110-120°C (за 3 часа)
3. Перемешивание сухой шихты в течение 10 минут при 120-130°C (мешалка HKS-50) ИКА
4. Заливка пека в шихту (23% шихта без титана, 23% шихта с 5% титана, 22% шихта с 15% титана)
5. Перемешивание сухой шихты и пека в течение 40 мин. при 125°C
6. Загрузка готовой шихты около 28 кг в лабораторный пресс гидравлический 100 тонн. Замечено, что шихта с 15% титана быстро охлаждается и твердеет.
7. Подпрессовка 150 кгс/см² в течение 2 минут при 125°C
8. Прессование при 65-70 кгс/см²
9. Длина заготовок 300 мм и диаметр 76 мм.
10. Обжиг заготовок в промышленной печи в течение 23 суток под коксовой засыпкой



Рисунок 3.89 – Мешалка HKS-50

Рисунок 3.90 – Гидравлический прошивной пресс 100 тонн

Образцы лабораторные

Изготовление образцов группы 3 производилось в лаборатории завода.

Таблица 3.15 – Фракционный состав исходной шихты

№ состава	Состав, % мас.	-10+5	-5+2	-5+0	(-3,2+1,0)	-2+1	(-0,306+0,160)	-0,071	Всего
1	ГКА	13		25				11	49
	ГНТ	10	9			6		11	36
	титан				7		8		15
	Всего	23	9	25	7	6	8	22	100

Образцы изготавливались на статическом прессе. Время прессования – 2 мин. Предварительно матрицы разогревались до $160 \div 180^\circ\text{C}$. Температура материала составляла $170 \div 180^\circ\text{C}$.

- Уд. давление 305 кг/см^2 на образце $D=50 \text{ мм}$;
- Уд. давление 478 кг/см^2 на образце $D=40 \text{ мм}$.

Обжиг образцов производился в лабораторной печи в течение 4 суток при 1100°C под коксовой засыпкой.

РФА анализ обожженных образцов с исходным (до обжига) содержанием в нем титана 10% по массе, обнаружил содержание Ti металлического немногим более 1% масс (группа 1 в Таблица 3.16).

Проведен также РФА анализ углеродтитановых образцов после обжига с предполагаемым содержанием в нем титана 15% по массе. Образцы группы 2 готовились в лаборатории Укрграфит с добавочным механическим активированием порошкового титана. Активирование осуществлялось в течение 40 минут в шаровой мельнице в смеси порошков титана с углеродом. Обжиг проводился в лабораторной печи в углеродной засыпке в течение 4 суток.

Однако, по данным Таблица 3.16 содержание металлического Ti после обжига образца его остаточное содержание составило около 0,5 – 0,6 % масс., остальной титан металлический превращен в оксиды. Общая концентрация Ti после обжига по данным РСА составила около 6 % масс.

Таблица 3.16 – Трансформация углеродтитанового катода в процессе обжига

Параметры изготовления	Группа образцов		
	1	2	3
<i>Шихта исходная</i>	ЭКА+графит 10 % Ti	ЭКА+графит 15 % Ti	ГКА+графит 15 % Ti
<i>Шихта + пек</i>	ЭКА+графит+пек 8,1 % Ti	ЭКА+графит+пек 12,2 % Ti	ГКА+графит+пек 12,2 % Ti
<i>Пресс</i>	Гидравлический	Гидравлический	Статический
<i>Давление прессования</i>	$65 - 70 \text{ кгс/см}^2$	$65 - 70 \text{ кгс/см}^2$	$300 - 480 \text{ кгс/см}^2$
<i>Печь обжига</i>	Промышленная	Лабораторная	Лабораторная
<i>Материал засыпки</i>	Кокс	Кокс	Кокс

Параметры изготовления		Группа образцов		
		1	2	3
<i>Время обжига</i>		23 суток	4 суток	4 суток
<i>Температура обжига</i>		1100°C	1100°C	1100°C
<i>Качество образцов</i>		Удовлетворит.	Удовлетворит.	Не удовлетворит.
Результаты РФА образцов после обжига, % масс.				
C	Graphite-2\NTH\RG	83,2	90,67	11,70
C		4,16		77,90
Ti		1,19	0,58	0,16
Ti ₃ O		5,18	1,40	0,83
Ti ₂ O		3,43		
TiO	Hongquite	2,36		5,10
Ti ₂ O ₃			0,14	0,99
TiO ₂	Rutile, syn		3,40	3,20
TiO ₂	Anatase		1,44	
FeO	Wuestite		1,00	
FeTi		0,44	0,55	
Al ₃ Ti _{0.75} Fe _{0.25}			0,23	
Na ₂ SiF ₆			0,12	
Ti ₂ S ₃			0,38	
Общее содерж. Ti по анализу		6,02	5,96	7,45

Общее содержание титана после обжига в группе 1 составило 6 мас. %, что на 4% меньше заявленной добавки 10 масс. %, которая замешивалась в углеродную массу при изготовлении зеленого образца.

Вероятные причины низкого (в сравнении с исходным) содержания титана в образцах:

- Можно предположить, что при горении-окислении до оксидов титана переменного состава часть титана (40%) теряется с летучими компонентами образца во время обжига.
- Слой оксидов титана на поверхности титановых частиц может блокировать или ограничивать доступ аналитических инструментов к ядру металлического зерна, занижая таким образом количество общего и металлического титана (в данном случае на 4%). К примеру, для излучения CuK_α в слое TiO_2 толщиной от 2 до 43,4 мкм происходит ослабление рентгеновского излучения на 10 – 90 % соответственно.
- Присутствие титана в сложных соединениях переменного состава типа $\text{Ti}_x\text{C}_z\text{O}_s$, которые не идентифицировались.

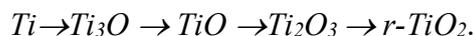
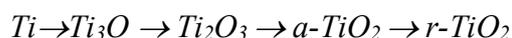
Но есть и более простое объяснение, основанное на способе отбора и подготовки пробы для анализа и на исходном грансоставе образцов.

№ состава	Фракционные диапазоны Ti, мм			Всего
	0,3–0,16	2,8–1	3,0 – 1,0	
<i>Укрграфит Группа 1</i>	7	3	-	10
<i>Укрграфит Группа 2</i>	10	5	-	15
<i>Лаборатория Группа 3</i>	8	-	7	15

Проба высверливалась из образца и для РФА анализа измельчалась в порошок до пылевой фракции, т.е. менее 0,5 мм. При этом часть крупнозернистой более 1 мм пробы, т.е. часть титана могла механически теряться. Можно предположить, что в анализ поступила в основном тонкая фракция титана 0,3–0,16 мм. Тогда представленные и последующие результаты РФА полностью объяснимы.

Как следует из представленных данных, наиболее качественно, с наименьшим доступом кислорода к образцам, проведен обжиг в промышленной печи в течение 23 суток (группа образцов 1). Металлический титан последовательно трансформируется в фазы внедрения $Ti_6O \rightarrow Ti_3O \rightarrow Ti_2O$ и затем в полупроводниковую фазу TiO . Рутильные и анатазные фазы оксида титана отсутствуют.

При обжиге в лабораторных условиях, несмотря на значительно меньший период нагрева, а возможно именно из-за высокой скорости разогрева, трансформация титана происходит до предельных степеней окисления TiO_2 :



3.5.2 Результаты эксперимента и их обсуждение

Прежде всего представим опыт УТ1, в котором проводили осаждение только алюминия и преследовалась цель создания смачиваемого покрытия на углеродтитановом катоде без добавок борсодержащего компонента. Другими словами, требовалось получить исходные аналитические и визуальные данные по состоянию поверхности катода.

№	Исходный состав эл-та				Добавки в течение опыта				Параметры эксперимента		
	Основа	К.О.	Al ₂ O ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	Al ₂ O ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	AlF ₃	t, час.	τ, час.	J, А/см ²	T, °С
УТ1	криолит	2,5	6	-	1,5	-	-	5	17	0,82	970

После эксперимента катод извлечен из ячейки, очищен от электролита и подвергнут анализу. На Рисунок 3.91 представлен вид сбоку и торцевой поверхности образца после опыта.



Рисунок 3.91 – Вид углеродтитанового катода УТ1 после эксперимента

На поверхности катода алюминия около 2 г, в тигле 13,4 г. Всего 15,4 грамм. Раздельные алюминиевые полукапли алюминия различного размера имеют слабую смачиваемость по отношению к углеродному катоду – угол между поверхностью катода и каплями металла составлял около или более 90°.

После снятия капель алюминия с приповерхностного слоя углеродного катода отбиралась пробы для РФА.

Таблица 3.17 – Результаты РФА углеродтитановых образцов УТ1, % масс.

Фаза	Минерал	Место отбора пробы
		Поверхность катода
TiB ₂		
TiC _{0.981}	Khamrabaevite	3,45
CaB ₆		
TiO ₂	Rutile, syn	0,40
Na ₃ Al F ₆	Cryolite, syn	22,2
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	Chiolite, syn	4,99
C	Graphite-2\ITHRG	56,9
Al	Aluminum, syn	4,55
Al ₂ O ₃	Corundum, syn	4,3
Al ₄ C ₃		3,08

РФА не обнаружил *TiB₂*, но было установлено наличие *TiC* в количестве 3,45 мас. %. Кроме того, обнаружено существенное количество карбида алюминия – 3,08 мас. % и 0,4 мас. % оксида титана *TiO₂*.

Полученный результат дает предварительные сведения о влиянии *TiC* на смачиваемость углеродной поверхности. Именно присутствие карбида титана в поверхностном слое катода, по-видимому, обеспечило адгезию капель алюминия к углеродной поверхности. С другой стороны, этой силы адгезии недостаточно для образования слоя алюминия на катоде, но достаточно для удержания капель на горизонтальной и вертикальной плоскостях. Это означает, что *присутствие в поверхности только карбида титана не обеспечивает достаточную адгезию алюминия к катоду* и необходимую смачиваемость углерода металлом.

Присутствие *TiC* на катоде в существенных количествах сложно объяснить, поскольку титансодержащих ионов в состав электролита специально не вводили. Можно только уверенно говорить о взаимодействии титана с углеродом в поверхностном слое катода. Но металлический титан в составе катода после обжига содержится в виде зерен со средним размером около 2-3 мкм в количестве около 1 мас. % (см. Таблица 3.16, группа 1), что значительно ограничивает его химическую активность для прямого взаимодействия с углеродом. Это может означать, что, в отсутствии встречного потока бора, содержащийся в катоде титан в виде оксидов растворяется в католите (прикатодном электролите) с последующим разрядом на катоде и деполяризацией катодного процесса:

Реакции при 1300К	$\Delta_r G$, кДж/моль	ΔE_{Dep}
$Ti + C = TiC$	-196,09	0,508
$2Ti + C = Ti_2C$	-156,45	0,203
$3Ti + 2C = Ti_3C_2$	-163,91	0,142
$4Al + 3C = Al_4C_3$	-131,64	0,114
$6Ti + 5C = Ti_6C_5$	-183,65	0,079

Тогда вполне объяснимы динамика напряжения процесса электролиза и его результаты.

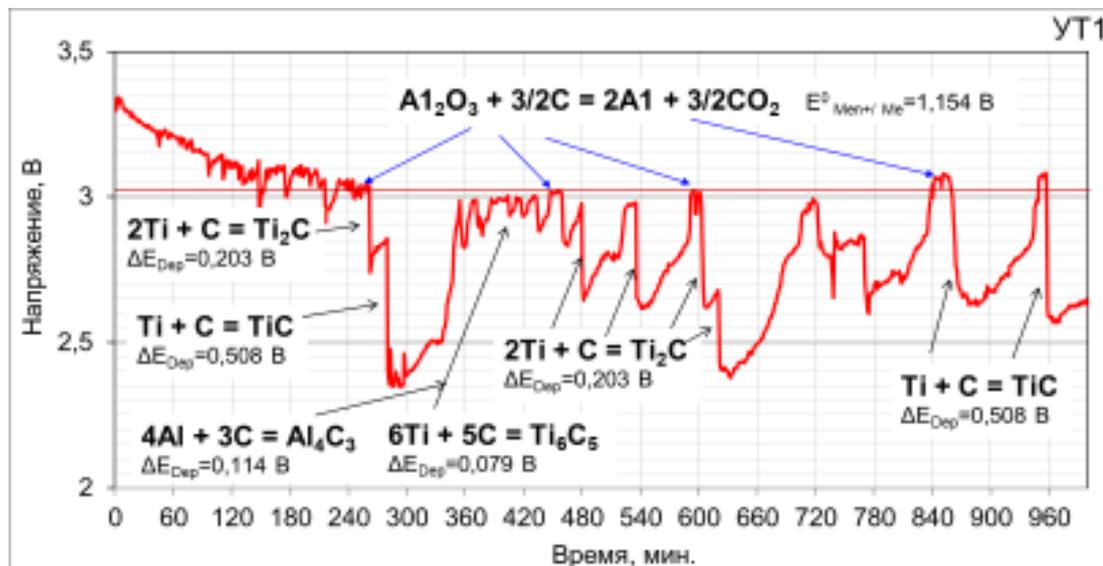


Рисунок 3.92 – Динамика напряжения процесса электролиза УТ1

После снятия 300 мВ перенапряжения десорбции кислорода (адсорбированного тиглем), процесс электролиза устанавливается на отметке около 3,020 В и продолжается относительно стабильно только в течение 60-120 минут. В течение этого периода при плотности тока 0,82 А/см² на катоде доминировал процесс восстановления алюминия:



В этот же период, по-видимому, происходило растворение титана металлического и оксидов титана, содержащихся в приповерхностном слое углеродного катода. Этот процесс, в отсутствие встречного потока бора, приводил к насыщению католита ионами титана с последующим их разрядом на катоде и образованием ряда соединений Ti-C. Именно этот процесс карбидообразования приводит к дестабилизации электролиза с колебанием напряжения в пределах 500 мВ.

Таким образом, отсутствие удовлетворительного смачивания углеродного образца с добавками титана подтверждает необходимость борирования его поверхности для предотвращения потерь титана и инициации химической реакции $Ti + 2B = TiB_2$ в приповерхностном слое катода. Именно с этой целью последующие эксперименты предполагали добавки бора в исходный электролит и в течение всего процесса электролиза.

В эксперименте УТ2 исходный состав электролита насыщался глиноземом и бурой $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ с добавкой 4,6 мас. % CaF_2 . В течение экспериментов через каждый 1 час опыта восполнялось содержание только бора.

№	Исходный состав электролита					Добавки в течение опыта			Параметры эксперимента		
	Основа	К.О.	Al_2O_3	$Na_2B_4O_7$	CaF_2	Al_2O_3	$Na_2B_4O_7$	t , час.	τ , час.	J , А/см ²	T , °С
УТ2	криолит	2,7	8,3	12,7	4,6	-	3,2	1	24	0,4	990

Автоматической записи напряжения электролиза в предварительной серии экспериментов не производилась, но визуальными наблюдениями фиксировалось его изменение в пределах 2,450÷2,510 вольт, с периодическим кратковременным повышением до 4 – 5 вольт. В этой связи источником понимания динамики процесса электролиза являются результаты эксперимента.



Рисунок 3.93 – Образец УТ2 после извлечения из ячейки

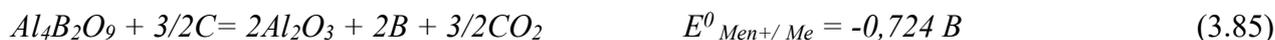
После извлечения из ячейки на катоде присутствовал 3-5 мм плотный слой застывшего электролита на погруженной части, а на его нижней поверхности – «борода» осадка белого цвета. Этот белый осадок "замыкал" торцевую поверхность катода на дно ячейки, т.е. на поверхность анода.

Несмотря на присутствие диборида титана TiB_2 в приповерхностном слое катода 0,7 мас. % и в поверхностной корочке электролита 1,5 мас. %, визуальное подтверждение смачивания катода алюминием отсутствует. Алюминий на катоде и дне ячейки не обнаружен. К тому же, присутствия оксидов Al_2O_3 и B_2O_3 как самостоятельных фаз в пробах конечного электролита также не обнаружено, но зафиксированы не идентифицированные кристаллическая и аморфная фазы в количестве 10÷20 мас. % (см. Таблица 3.18). Эти фазы адсорбированы по периметру в поверхностном слое катода. На дне ячейки наблюдалось большое количество вязкого темного осадка.

Таблица 3.18 РФА поверхности катода и электролита УТ2

Фаза	Поверхность катода	Электролит поверхности
TiB_2	0,7	1,5
TiO_2	0,4	
CaB_6	15,4	12,3
Na_3AlF_6	23,3	75,3
NaF		8,8
CaF_2	0,4	0,3
С (графит)	33,1	1,7
Кристаллич. фаза	~20-25	0
Аморфная фаза	~ 10	~ 15-20

На основании полученных данных предполагаем, что изначально высокие концентрации оксидов алюминия, бора и кальция вызывают комплексообразование этих соединений между собой. Низкая растворимость комплексов является причиной значительных осадков, которые становятся источником электроактивных компонентов по мере их расходования. Зафиксированное напряжение 2,450÷2,510 В, исходя из таблицы стандартных потенциалов разложения (Таблица 3.1), может соответствовать развитию следующих процессов:



Восстановленный на катодной поверхности бор, имея непосредственный контакт с углеродной поверхностью и приповерхностным объемом катода, имеет высокую вероятность инициировать взаимодействия с углеродом и присутствующими соединениями и элементами:



Увеличение напряжения было ограничено формированием своеобразной «перемычки» между катодом и анодом, которая пропитана электролитом, имеет постоянную электропроводность и является зоной "спокойствия". Поэтому при редких периодах колебания напряжения в указанных пределах наблюдалось общее низкое напряжение процесса. Именно это явление (перемычка анод-катод) и его последствия для динамики напряжения может быть причиной отсутствия разряда алюминия или других более электроотрицательных элементов.

Помимо не идентифицированных фаз в плотном и прочном слое электролитной массы по периметру катода по результатам РФА обнаружено большое количество CaB_6 (12,3÷15,4 мас. %). Это соединение фактически может пассивировать поверхность катода и изолировать доступ электроактивных компонентов.

Механизм образования гексаборида кальция может быть связан с кратковременными повышениями напряжения до 4 – 5 В, что связано, как наблюдалось ранее (раздел 3.4.1), с концентрационной поляризацией катода. К этому может привести неоднородная поверхность композитного углеродного катода с многочисленными микро- и макронеровностями, трещинами и порами. На Рисунок 3.94 представлены микроструктуры различных участков катода УТ2 при увеличении от x55 до x3050.

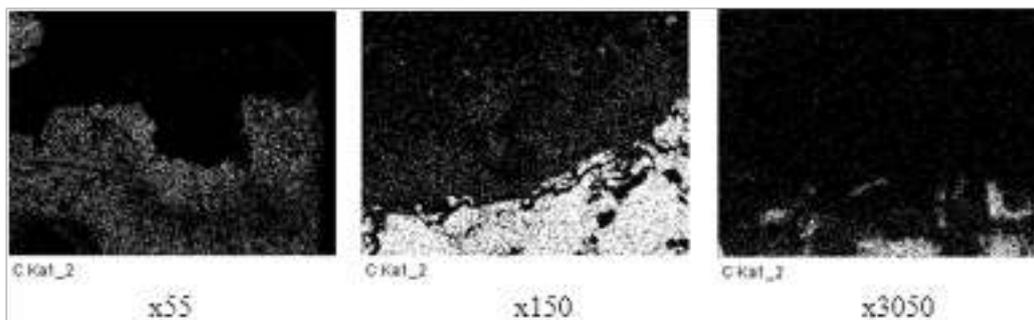


Рисунок 3.94 – Микроструктура участков поверхности катода УТ2

На такой поверхности создается неравномерное распределение тока. В отличие от впадин, на узких гранях, ребрах, точечных площадках выступающих неоднородностей по всей поверхности возникает высокая флуктуирующая плотность тока, приближающаяся к предельным значениям для разряда бора и алюминия.

Эффект усугубляется чрезмерно высокой концентрацией компонентов в электролите, что связано с ухудшением рассеивающих свойств расплава и, следовательно, ухудшением микрораспределения тока на энергетически и кинетически неоднородных поверхностях [327]. На этих неоднородностях локальная плотность тока достигает (а возможно и превосходит) предельные значения для разряда кальция из оксида



или из его комплексов



Отсутствие на катоде и в ячейке восстановленного алюминия можно объяснить присутствием его соединений только в закомплексованном виде в осадках.

Ад-атомы кальция и бора стабилизируют свое состояние на поверхности (при достаточных концентрациях) взаимодействием до образования гексаборида бора:



Энергия образования этого соединения вычитается из свободной энергии изменения изобарно-изотермического потенциала реакций разряда ионов металла, что приводит к значительной деполяризации, т.е. сдвигу катодного потенциала в положительную сторону. В соответствии с уравнением (3.3)

$$\Delta E_{\text{Dep}} = \frac{\Delta G^0_{\text{CaB}_6}}{(1 \cdot 2 + 6 \cdot 3)F} \quad (3.94)$$

где, ΔG^0 – стандартная свободная энергия образования CaB_6 ; 1 и 6 – число атомов соответственно кальция и бора (по уравнению (3.93)); 2 и 3 – валентность ионов соответственно Ca^{2+} и B^{3+} , растворенных в расплаве и участвующих в синтезе CaB_6 ; F – постоянная Фарадея.

И поскольку разность потенциалов осаждения бора и кальция на катоде превышают 200 мВ, в данном случае реализуется так называемый «кинетический режим» [327], «нестабильный стехиометрический режим» [295] или «ступенчатый режим» [342] синтеза бориды кальция. Условием его реализации является деполяризация меньшая (за счет образования соединения), чем разница между индивидуальными потенциалами компонентов соединения:

$$\Delta E_{Dep} < |E_{B/B^{3+}} - E_{Ca/Ca^{2+}}| \quad (3.95)$$

Прибавляя эту величину деполяризации к потенциалу более электроотрицательного компонента соединения, определим потенциал синтеза бориды:

$$E_{CaB_6/Ca^{3+}, B^{3+}} = E_{Ca/Ca^{2+}} + \Delta E_{Dep} = E_{Ca/Ca^{2+}} - \frac{\Delta G_{CaB_6}^0}{20 \cdot F} = -1,607 + 0,275 = -1,332 \text{ В} \quad (3.96)$$

В конечном итоге, вследствие механизма совместного восстановления бора и кальция на неоднородной поверхности начальная шероховатость покрытия получает развитие, приводя к получению порошковых осадков CaB_6 .

Согласно [295, 327] в условиях «кинетического режима» на катодной поверхности синтезируются только порошковые осадки, что и получено в эксперименте УТ2. Однако предложенный выше механизм образования таких осадков не объясняет результатов SEM-EDS анализа участка боковой поверхности катода, предпринятый для уточнения расположения (распределения) CaB_6 в приповерхностной зоне при увеличении $\times 3000$.

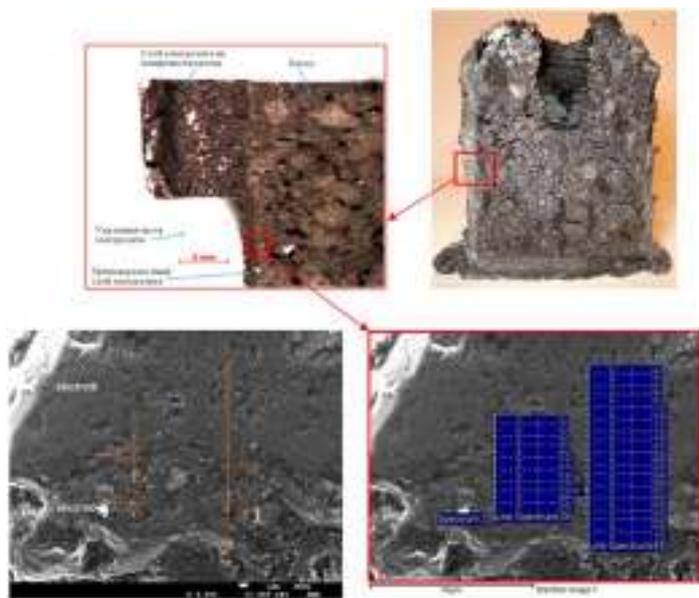


Рисунок 3.95 – Микроструктура образца УТ2-4 ($\times 3000$)

На Рисунок 3.95 представлена микроструктура этого участка, включающего поверхностную корочку электролита и боковой приповерхностный углеродный слой катода.

Проведенный EDS-анализ участка показал (см. Рисунок 3.96), что, в присутствии в расплаве кальция, на поверхности угольного катода формируется корочка расплава в 2 слоя. Верхний слой незначительно пропитан электролитом, но практически полностью состоит из осадков бориды кальция CaB_6 и,

по-видимому, оксидных комплексов $xV_2O_3 \cdot yAl_2O_3$. По длинной линии сканирования (справа на фото) этот слой распространяется сверху до точки 25, после которой содержание кальция Са и бора В резко снижаются. Наоборот, содержание компонентов электролита Na, Al, F, O

увеличивается и распространяется до точки 36 всего на 5-8 мкм, после которой увеличивается содержание углерода.

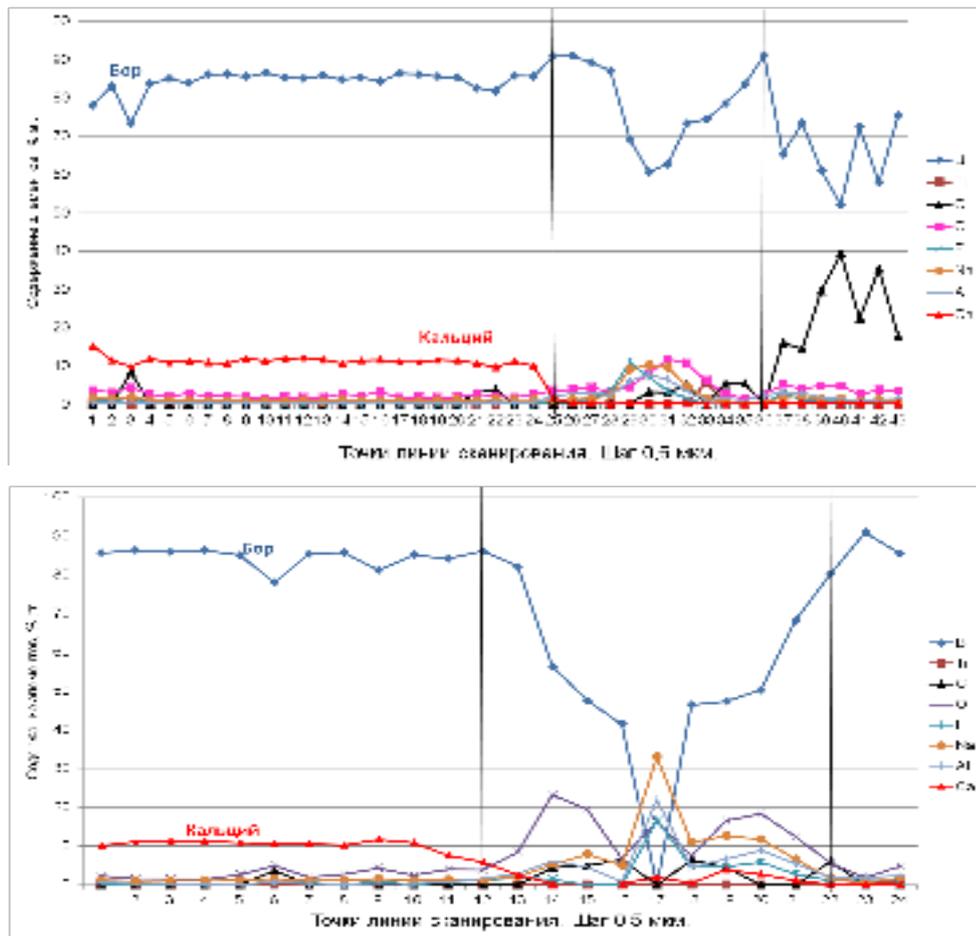


Рисунок 3.96 – Результаты энергодисперсионного анализа по линии точечных спектров (сверху – правая-длинная линия сканирования, снизу – левая-короткая, см. Рисунок 3.95)

Такая же зависимость по распределению элементов наблюдается по короткой линии сканирования (слева на фото, Рисунок 3.95).

Картирование участка подтверждает слоистую структуру расплава над катодной поверхностью. Для определения областей распространения элементов нижняя граница кальция Ca скопирована на остальные карты.

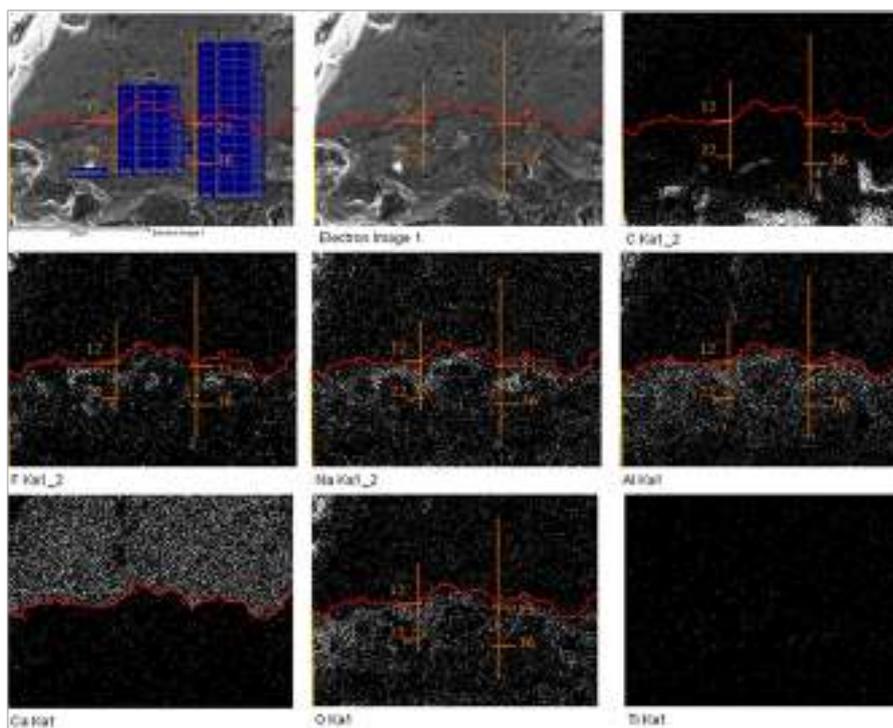


Рисунок 3.97 – EDS-картирование участка образца УТ2-4 ($\times 3000$)

Можно отчетливо наблюдать резкую границу слоя кальция (карта бора отсутствует), граничащую со слоем электролита, который постепенно переходит-впитывается в углеродную поверхность. То есть, между слоем CaB_6 и углеродной поверхностью существует прослойка электролита. Можно предположить, что этот слой 8-10 мкм соответствует толщине двойного диффузионного слоя прикатодной поверхности. Это дает основания считать, что многоступенчатый разряд ионов бора и кальция из комплексов и взаимодействие между ними происходят на обкладке диффузионного слоя, т.е. в прикатодном объеме электролита, а не на поверхности катода. Продукты восстановления и взаимодействия концентрируются в приэлектродном слое электролита на расстоянии толщины двойного электрического слоя от катода. Эти осадки диспергируют в объем электролита и, из-за малой толщина этого электролитного слоя, к поверхности катода. А результаты РФА поверхности катода и приповерхностного электролита соответствуют пробам, включающим этот поверхностный слой осадка CaB_6 и не идентифицированной фазы (вероятно, $xV_2O_3 \times yAl_2O_3$ и $xCaO \times yV_2O_3$).

В то же время процесс борирования углеродной поверхности и объема происходит без затруднений. Подтверждением тому служат результаты EDS-картирования других участков УТ2. В частности, на Рисунок 3.98 представлен участок УТ2-3, расположенный по краю торцевой поверхности катода, которую для удобства ограничим зеленой линией и скопируем на другие карты элементов.

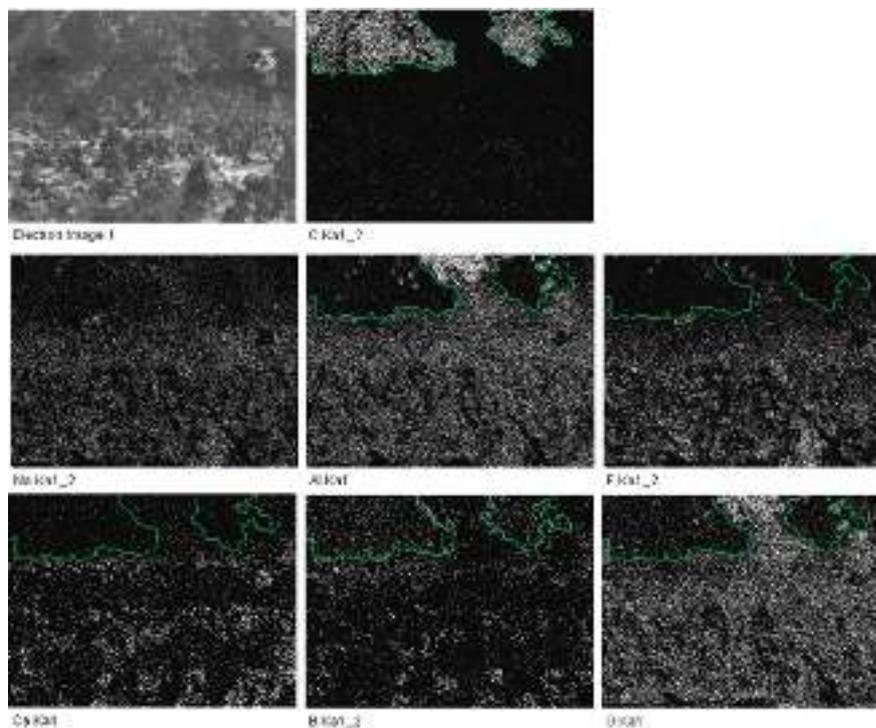


Рисунок 3.98 – EDS-картирование торцевого участка образца УТ2-3 ($\times 100$)

На данном участке, при полном совпадении полей кальция и бора, распределение кальция ограничено слоем прикатодного осадка, но бор распространяется и в углеродную поверхность. Совпадение полей распределения элементов электролита и кислорода свидетельствует также о пропитке осадка электролитом и присутствии оксидов алюминия и бора.

По-видимому, пропитка осадка электролитом способствует прохождению тока через пассивирующий слой и доставке бора к углеродтитановой поверхности и во внутренний объем приповерхностного слоя катода, где происходили реакции (3.86), (3.87), (3.88).

Таким образом, кальций в электролите является источником потерь бора через образование CaB_6 , вторичных B_2O_3 и Al_2O_3 и комплексов между оксидами. Эти продукты пассивируют катод и затрудняют (но не исключают) перенос электроактивных и восстановленных элементов. В этой связи присутствие кальция в электролите следует исключать или минимизировать.

В эксперименте УТ3 при той же расчетной плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$ в исходном составе электролита было уменьшено количество глинозема и борсодержащих компонентов. Добавки CaF_2 исключались. Также было уменьшено восполнение содержания бора в течение экспериментов.

№	Исходный состав эл-та				Добавки в течение опыта				Параметры эксперимента		
	Основа	К.о.	Al_2O_3	B_2O_3	Al_2O_3	$Na_2B_4O_7$	B_2O_3	t , час.	τ , час.	J , A/cm^2	T , $^{\circ}C$
УТ3	криолит	2,7	5	3,0	-	-	1,9	4	22	0,4	990

После извлечения из ячейки **на катоде** присутствовал 8-10 мм осадочный слой. В отличие от УТ2 этот катодный осадок был рыхлый и легко отделялся от катода. Осадок обнаружен и на дне ячейки, что свидетельствует о чрезмерно высокой концентрации оксидов алюминия и бора в исходном электролите.



Рисунок 3.99 – Внешний вид катода УТ3 после эксперимента

Методом РФА на катоде после экспериментов также обнаруживалось до 2,44 мас.% TiB_2 и 2,30 мас.% TiC . Но в отличие от предыдущей серии в 4-6 раз меньшее количество CaB_6 . В данном случае, при отсутствии фторида кальция в исходном составе электролита, вероятным источником кальция может быть технический криолит с к.о.=1.78, применяемый для составления исходной шихты электролита.

Таблица 3.19 – РФА поверхности катода и электролита УТ3

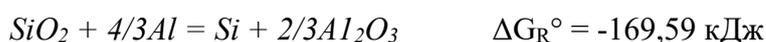
Фаза	Поверхность катода	Электролит поверхности	Электролит в объеме
TiB_2	2,44	0,47	
Ti_3B_4	0	0,63	
TiC	2,30	0	
CaB_6	4,26	3,64	
Ti	1,65	0	
TiO_2	0,58	0	
Al			
Na_3AlF_6	27,7	58,0	65,3
$Na_5Al_3F_{14}$	17,8	31,3	29,8
$Al_4B_2O_9$			3,3
$NaCa(AlF_6)$			0,8
Al_2O_3		4,71	
C (графит)	34,6	0,52	0,3
Al_2O_3 (корунд)	1,23		
Неизвестная фаза (крист.)	6,44		

При совместном присутствии в расплаве оксидов алюминия и бора электролиз проходил стабильно с высоким уровнем напряжения в пределах 2,800÷2,840 В. При этом напряжении могли проходить процессы разложения комплексов $Ca_3(BO_3)_2$ и $Al_4B_2O_9$:

Реакции	$ E^0_{\text{Мен+}/\text{Ме}},$ В	$U_{\text{эксп.}},$ В	$ E^0_{\text{Мен+}/\text{Ме}},$ В	$U_{\text{эксп.}},$ В
$Ca_3(BO_3)_2 + 3/2C = 3CaO + 2B + 3/2CO_2$	1,040	2,840	-	-
$Al_4B_2O_9 + 9/2C = 4Al + 2B + 9/2CO_2$	-	-	1,011	2,800
$B_2O_3 + 3/2 C = 2B + 3/2 CO_2$	0,626	2,400*	0,626	2,400*
Разность потенциалов	0,414	0,440	0,385	0,400

*- определен ранее в ДТ5

Восстанавливаемые бор поглощается углеродным катодом и расходовался на образование CaB_6 , а алюминий взаимодействовал с растворенными в электролите оксидами



Результаты РФА образцов от УТ3 свидетельствуют об одновременном присутствии боридов титана и кальция в поверхностных слоях катода. Алюминий в ячейке и в пробах образцов катода и электролита отсутствует.

В тоже время обнаружено значительное количество $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4,71 мас. %) в поверхностном слое электролита, а также комплексов $Al_4B_2O_9 = 2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ и $NaCa(AlF_6) = NaF \cdot AlF_3 \cdot CaF_2$ в объеме расплава.

В результате взаимодействия $Ca + 6B = CaB_6$ и окисления алюминия (восстановления оксидов) образуется слой CaB_6 , обогащенный по Al_2O_3 . Получающиеся порошковые продукты (механическая смесь $CaB_6 + Al_2O_3$) частично диспергируют в электролит, частично попадают на поверхность катода, образуя губкообразные конгломераты слабо сцепленных между собой и с катодом частиц. Это и есть толстый слой осадка, визуально наблюдаемый на Рисунок 3.99.

В последующих экспериментах напряжение электролиза фиксировалось автоматически в течение всего периода процессов. Последовательно снижалась концентрация $Na_2B_4O_7$ и Al_2O_3 в электролите и была увеличена расчетная катодная плотность тока до $0,7 \text{ A/cm}^2$.

№	Исходный состав эл-та			Добавки в течение опыта				Параметры эксперимента		
	К.О.	Al_2O_3	$Na_2B_4O_7$	Al_2O_3	$Na_2B_4O_7$	AlF_3	t, час.	τ , час.	J, A/cm^2	T, °C
УТ4	2,5	5	5	1,0	1,5	-	1	24	0,7	900
УТ5	2,5	5	5	1,0	1,0	-	2	19	0,7	900
УТ6	2,5	4	3	0,5	1,0	-	3	19	0,7	900

Электролиз проходил стабильно с понижением напряжения в пределах от 3,3 до 2,8 В. В отличие от предыдущих серий, в течение эксперимента через каждые 1-2 часа в расплаве восполнялось содержание как $Na_2B_4O_7$, так и Al_2O_3 .

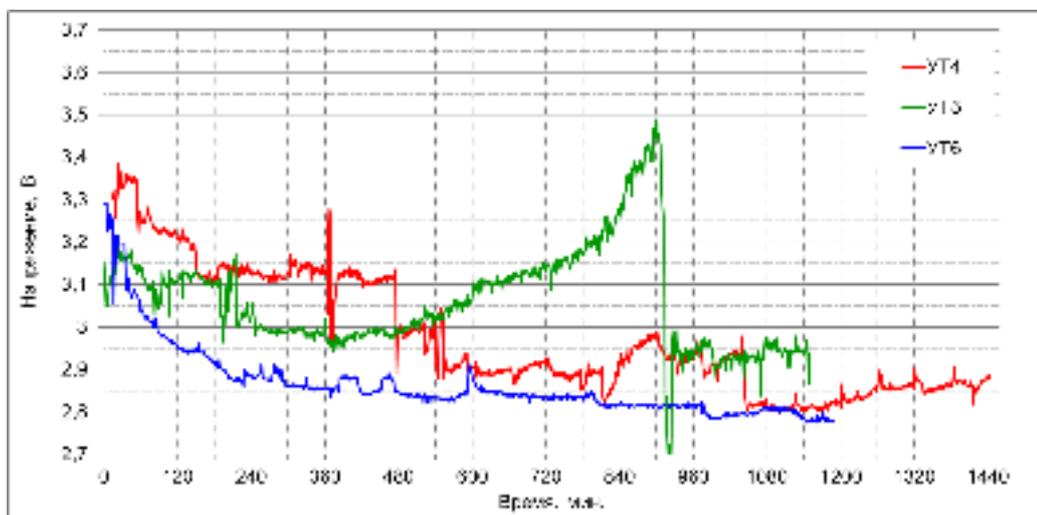


Рисунок 3.100 – Динамика напряжения экспериментов УТ4, УТ5 и УТ6

Первая площадка на кривой напряжения эксперимента УТ4 при 3,120 – 3,140 В (среднее 3,130 В) сформировалась к 3-му часу и продолжалась в течение 5 часов. Сразу мы не можем интерпретировать процессы, которые происходили в этот период. Но после расходования компонентов, которые формировали эти процессы, напряжение резко упало и сформировало площадку при 2,990 В. Учитывая плотность тока $0,7 \text{ А/см}^2$ и в соответствии с Таблица 3.13 уровень этого напряжения близок к напряжению, при котором в наших условиях происходит разряд алюминия $\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}$ (Рисунок 3.101).

Теперь, определив перепад напряжения между первой верхней площадкой и площадкой разряда алюминия $3,130 - 2,990 = 0,140 \text{ В}$ мы можем предположить процессы, которые происходили на первой площадке при напряжении около 3,130 В.

Реакции УТ4 при $0,7 \text{ А/см}^2$	$ E^0_{\text{Men+}/\text{Me}} , \text{ В}$	$U_{\text{эксп.}}, \text{ В}$
$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2 + 3\text{C} = 3\text{Ca} + 2\text{B} + 3\text{CO}_2$	1,297	3,130
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3/2\text{C} = 2\text{Al} + 3/2\text{CO}_2$	1,154	2,990
Разность потенциалов	0,143	0,140

Свободных ионов алюминия Al^{3+} хватило только 1 час, после чего напряжение упало до 2,900 В. Перепад напряжения в 0,090 В может соответствовать процессу:

Реакции УТ4 при $0,7 \text{ А/см}^2$	$ E^0_{\text{Men+}/\text{Me}} , \text{ В}$	$U_{\text{эксп.}}, \text{ В}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3/2\text{C} = 2\text{Al} + 3/2\text{CO}_2$	1,154	2,990
$\text{NaBO}_2 + \text{C} = \text{Na} + \text{B} + \text{CO}_2$	1,086	2,900
Разность потенциалов	0,068	0,090

который продолжался в течение 8 часов. Затем напряжение очередной раз снижается на 0,090 В до 2,810 В:

Реакции	$ E^0_{\text{Men+}/\text{Me}} , \text{ В}$	$U_{\text{эксп.}}, \text{ В}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3/2\text{C} = 2\text{Al} + 3/2\text{CO}_2$	1,154	2,990
$\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9 + 9/2\text{C} = 4\text{Al} + 2\text{B} + 9/2 \text{CO}_2$	1,011	2,810
Разность потенциалов	0,143	0,180

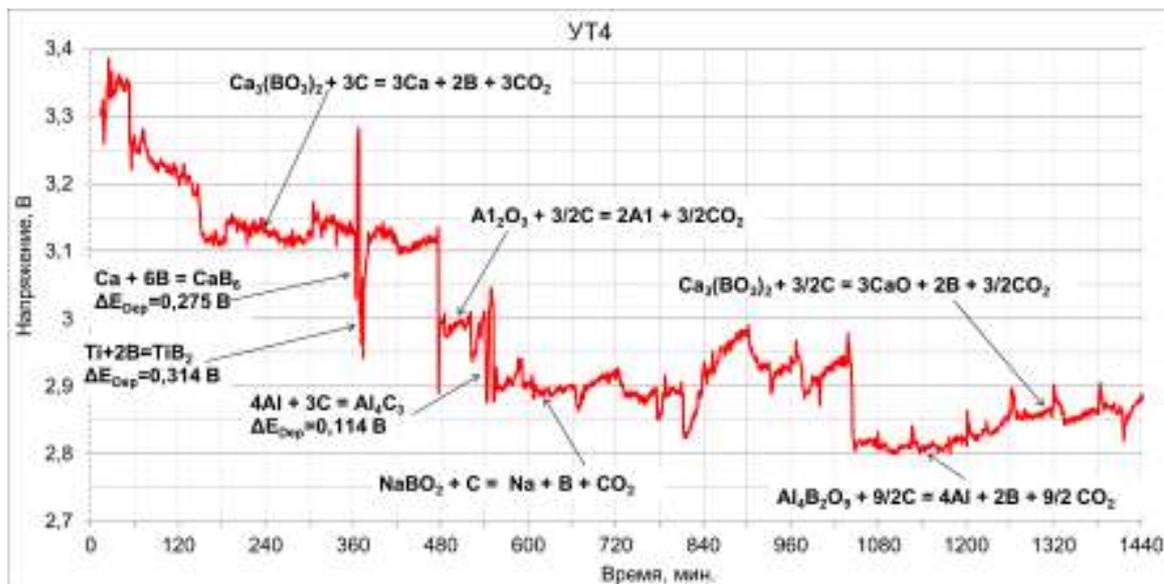


Рисунок 3.101 – Динамика напряжения УТ4

Процесс восстановления комплекса $Al_4B_2O_9 = 2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ продолжался около 2-х часов, после чего напряжение несколько увеличилось до 2,855 В, т.е. на 0,045 В. И это может быть связано с концентрационной поляризацией в конце эксперимента. В результате получает развитие процесс:

Реакции	$ E^0_{\text{Мен+}/ \text{Мс}}, \text{ В}$	$U_{\text{эксп.}}, \text{ В}$
$Al_4B_2O_9 + 9/2C = 4Al + 2B + 9/2 CO_2$	1,011	2,810
$Ca_3(BO_3)_2 + 3/2C = 3CaO + 2B + 3/2CO_2$	1,040	2,885
Разность потенциалов	0,029	0,045

Таким образом, катодные процессы в эксперименте УТ4 сводятся к последовательному восстановлению комплексов $3CaO \cdot B_2O_3$ и $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$, при которых на катоде разряжаются кальций (в начале опыта), незначительное количество алюминия (в течение 1 часа) и, главным образом, бор.

№	Реакции	$ E^0_{\text{Мен+}/ \text{Мс}}, \text{ В}$	$U_{\text{эксп.}}, \text{ В}$
1.	$Ca_3(BO_3)_2 + 3C = 3Ca + 2B + 3CO_2$	1,297	3,130
2.	$Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$	1,154	2,990
3.	$NaBO_2 + C = Na + B + CO_2$	1,086	2,900
4.	$Al_4B_2O_9 + 9/2C = 4Al + 2B + 9/2 CO_2$	1,011	2,810
5.	$Ca_3(BO_3)_2 + 3/2C = 3CaO + 2B + 3/2CO_2$	1,040	2,885

При восстановлении этих элементов на катоде и в двойном электрическом слое возможны соответствующие реакции их взаимодействия между собой и с элементами, содержащимися в углеродном катоде:

№	Реакции	ΔG^0_R , кДж	ΔE_{Dep} , В
1.	$4B+C=B_4C$	-58,10	0,050
2.	$Al+2B=AlB_2$	-54,90	0,063
3.	$4Al + 3C = Al_4C_3$	-131,64	0,114
4.	$Al+12B=AlB_{12}$	-174,00	0.046
5.	$Ti+2B=TiB_2$	-303,00	0,314
6.	$Ca + 6B = CaB_6$	-530,75	0,275

Примечание – результаты расчетов в Таблица 3.3

Как видим, все эти реакции имеют высокую вероятность образования карбидов и боридов с соответствующими уровнями деполяризации, если взаимодействие происходит на катодной поверхности (не в расплаве). На Рисунок 3.101 указаны резкие скачки напряжения, которые могут соответствовать указанным реакциям.

После извлечения из ячейки на катоде присутствовал осадок, который легко отделялся от катода и по структуре имел два слоя. Осадок занимал все пространство ячейки по периметру и по высоте до половины погруженной части катода.



Рисунок 3.102 – Внешний вид катода УТ4 после эксперимента

По результатам РФА в объеме электролита обнаружено содержание глинозема 9,36 мас. %, превышающее его растворимость в расплаве. *Внутренний слой осадка* состоит из смеси криолита и 19,2 мас. % борида кальция с содержанием корунда 3,3 мас.%. Этот слой осадка формировался на начальной стадии эксперимента, когда происходило восстановление кальция и последующее взаимодействие $Ca + 6B = CaB_6$. И поскольку количество этого соединения в осадке значительно превосходит его содержание в поверхностном слое углеродного катода, можно предполагать, что восстановления кальция и последующее взаимодействие его с бором происходит в приповерхностном катодном слое электролита, т.е. в двойном электрическом слое. Получающиеся продукты взаимодействия CaB_6 и $\alpha-Al_2O_3$ имеют крупнозернистый состав порошкообразного осадка, слабо сцепленного с катодом.

Внешний слой осадка практически состоит из смеси криолита и оксида алюминия в форме корунда 33,3 масс. % с повышенным количеством 5,14 мас. % борида кальция. Кальций в электролит специально не добавлялся. Вероятный источник – технический криолит.

Таблица 3.20 – РФА поверхности катода, электролита и осадка УТ4

	Поверхность катода	Электролит из объема расплава	Осадок внутренний слой	Осадок внешний слой
TiB ₂	1,47	0,34	0,21	0,20
TiC				
Ti ₆ C _{3,75}	1,93			
CaB ₆	0,66		19,2	5,14
Ti ₂ O				0,12
Al	10,1		1,36	0,26
Al ₄ C ₃	17,2			
Na ₃ AlF ₆	34,6	80,8	67,3	60,2
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	0	7,11	5,26	
NaF	7,60		0,70	
NaAl ₅ O ₈			0,81	
Al ₂ O ₃		9,36		
C (графит)	23,7	0,46	0,71	0,59
Al ₂ O ₃ (корунд)	5,03		3,30	33,3

Диборид титана TiB₂ в количестве 1,47 мас. % в основном находится в поверхностном слое катода. И это свидетельствует о хорошей связи диборида титана с углеродной поверхностью катода. Небольшое количество TiB₂ в объеме электролита и в осадке свидетельствует об окислении катодной поверхности анодными газами и выходе титана в объем электролита.

Визуально алюминий в тигле не обнаружен. На катоде наблюдались вкрапления алюминия металлического. Но по данным РФА в поверхностном слое образца содержится запредельное количество 17,2 мас. % карбида алюминия Al₄C₃ и некоторое количество металлического алюминия. Это говорит о том, что весь алюминий, восстановленный в середине эксперимента, превращается в карбид.

Эксперимент УТ5 повторяет понижающую динамику напряжения опыта УТ4, но в первые 7 часов последовательно происходят только два основных процесса:

№	Реакции	E ⁰ _{Мен+/ Ме, В}	U _{эксперимента, В}
1	Ca ₃ (BO ₃) ₂ + 3C = 3Ca + 2B + 3CO ₂	1,297	3,120
2	Al ₂ O ₃ + 3/2C = 2Al + 3/2CO ₂	1,154	2,990

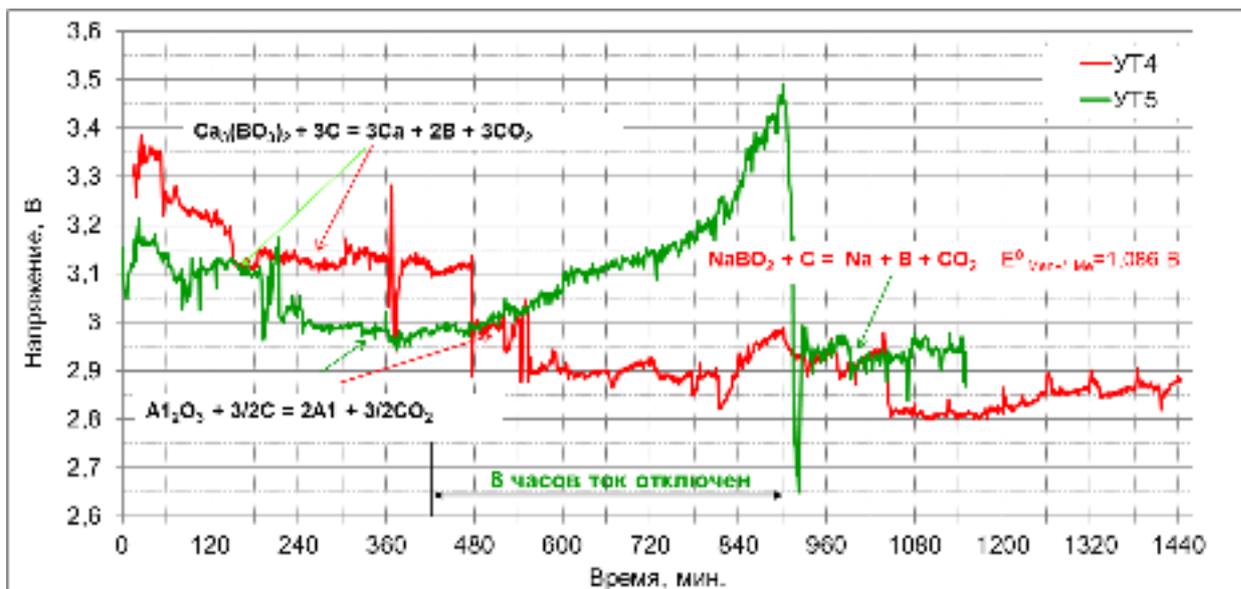


Рисунок 3.103 – Динамика напряжения УТ4 и УТ5

Процесс восстановления на катоде алюминия и, вероятно, бора при текущем напряжении 2,980 – 2,990 В, был прерван аварийным отключением установки.

В течение 8-и часового снижения температуры в системе до 880°C напряжение в ячейке повышалось до 3,500 В. После включения установки печь разогрели до 980°C и процесс электролиза продолжился, но на другом, более низком уровне.

Реакции	$ E^0_{\text{Men+}/\text{Me}} $, В	$U_{\text{эксп.}}$, В
$Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$	1,154	2,990
$NaBO_2 + C = Na + B + CO_2$	1,086	2,900
Разность потенциалов	0,068	0,090

Результаты РФА образца УТ5 во многом подобны результатам РФА УТ4. Исключение составляет отсутствие в поверхностном слое катода борида кальция, что можно объяснить только растворением CaB_6 или его составляющих в электролите. И это подтверждает предыдущий вывод о хорошей связи диборида титана с углеродной (или TiC) поверхностью катода.

Практически аналогичную динамику напряжения повторяет эксперимент УТ6 с тем отличием, что количество процессов в основном сводится к двум (см. Рисунок 3.104):

№	Реакции	$ E^0_{\text{Men+}/\text{Me}} $, В	$U_{\text{эксперимента}}$, В
	$Ca_3(BO_3)_2 + 3/2C = 3CaO + 2B + 3/2CO_2$	1,040	2,880
	$Al_4B_2O_9 + 9/2C = 4Al + 2B + 9/2CO_2$	1,011	2,815

Развитие этих процессов в чистом виде, по мере накопления образования бора, прерывается стабильными деполяризационными эффектами, которые происходят совместно с основными:

Основные реакции		$U_{Ca_3(BO_3)_2 \rightarrow CaO+B}$	$U_{Al_4B_2O_9 \rightarrow Al+B}$
$Ca_3(BO_3)_2 + 3/2C = 3CaO + 2B + 3/2CO_2$		2,880*	-
$Al_4B_2O_9 + 9/2C = 4Al + 2B + 9/2 CO_2$	-	-	2,815*
Сопутствующие реакции	$\Delta E_{Dep}, B$	$\Delta U_N = U_{Ca_3(BO_3)_2} - \Delta E_{Dep}, B$	$\Delta U_N = U_{Al_4B_2O_9} - \Delta E_{Dep}, B$
$Al + 12B = AlB_{12}$	0,046	2,834	2,769
$4B + C = B_4C$	0,050	2,830	2,765
$Al + 2B = AlB_2$	0,063	2,817	2,752
* -определен ранее в опыте УТ4			

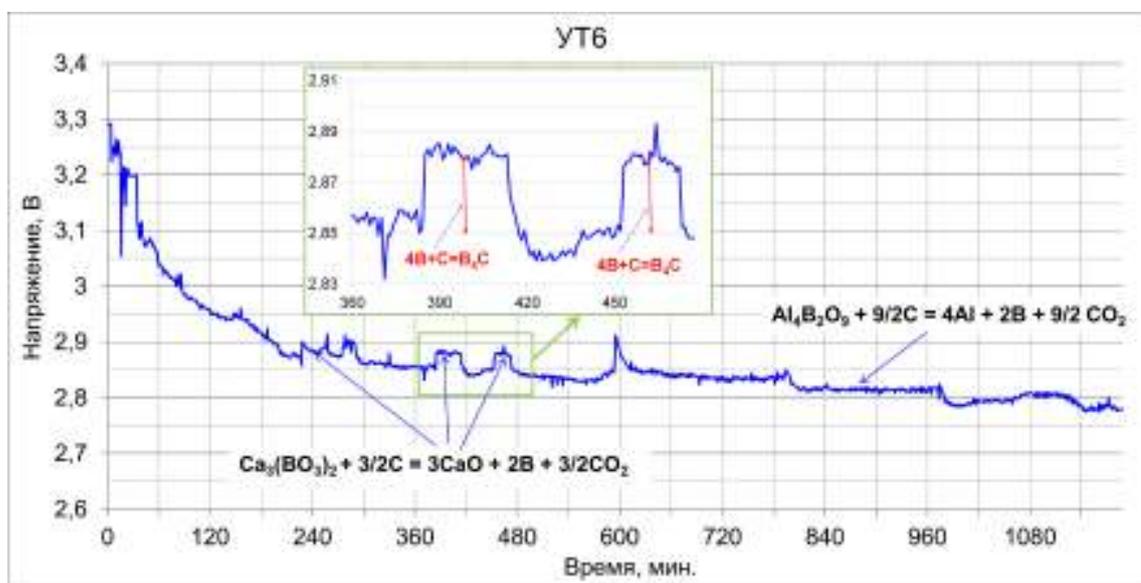


Рисунок 3.104 – Динамика напряжения УТ6

После извлечения катода из ячейки визуально на его поверхности обнаружены вкрапления Al и тонкий слой электролита. После корректировки состава электролита на дне ячейки обнаружено меньшее количество осадка.

Для РФА отбиралась проба приповерхностного электролита с поверхности катода. Поверхность углеродного катода не анализировалась.



Рисунок 3.105 – Внешний вид катода УТ6

Результаты РФА электролита

Фаза	Электролит с поверхности
TiB ₂	1,64
Ti ₈ C ₅	2,70
CaB ₆	1,14
Al	8,78
Al ₄ C ₃	4,66
Na ₃ AlF ₆	26,0
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	4,82
C (графит)	49,5

В поверхностной корочке электролита помимо 1,64 мас. % TiB_2 и 2,70 мас.% Ti_8C_5 обнаружен алюминий 8,78 мас.% и большое количество карбида алюминия Al_4C_3 - 4,66 мас.%. И это свидетельствует о присутствии этих фаз в поверхностной слое катода, где происходили реакции образования боридов титана (3.87) и (3.88).

В экспериментах УТ7 и УТ8 при оптимальном содержании электроактивных компонентов увеличивалась плотность тока до $0,82 \text{ A/cm}^2$ и уменьшалась температура процесса на 20°C по сравнению с предыдущими опытами.

№ опыта	Исходный состав эл-та, % масс.				Добавки в течение опыта, % масс.				Параметры эксперимента		
	Основа	К.О.	Al_2O_3	$Na_2B_4O_7$	Al_2O_3	$Na_2B_4O_7$	AlF_3	t, час.	τ , час.	j_k , A/cm^2	T, $^\circ\text{C}$
УТ7	криолит	2,5	4	3	0,35	0,75	0,35	3	42	0,82	970
УТ8	криолит	2,5	4	3	0,35	0,6	-	3	45,5	0,82	970

По результатам, но не по динамике напряжения, эксперименты УТ7 и УТ8 похожи. На поверхности присутствовал слой алюминия, РФА показал наличие в поверхностном слое катода оксидов и карбидов титана, алюминия. Алюминий имеет слабую адгезию к углеродной поверхности и его количество различное: 15,5 граммов в эксперименте УТ7 и 33,4 грамм в УТ8.

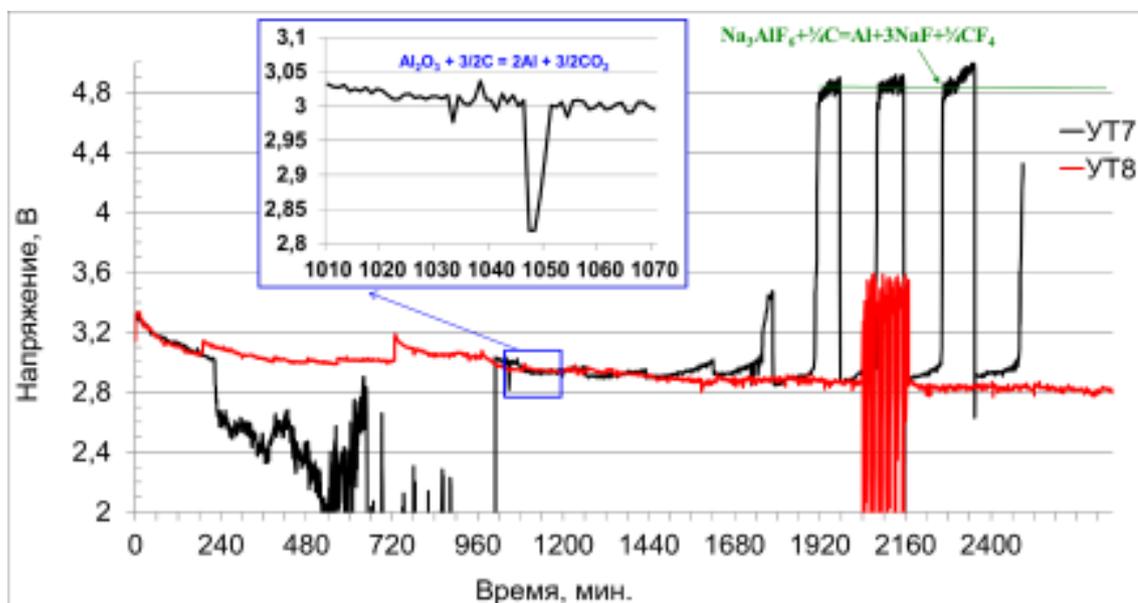


Рисунок 3.106 – Динамика напряжения опытов УТ7 и УТ8

Такое значительное различие в количестве наработанного алюминия связано, по-видимому, с динамикой процессов электролиза в экспериментах. Если УТ8 имел стабильное течение процесса с некоторой понижающей тенденцией, то в УТ7 начальные и конечные этапы эксперимента отмечены периодами нестабильности. И эти периоды занимают около половины всего времени опыта.

Период работы УТ7 в течение первых 17 часов связан с интенсивным осадкообразованием и замыканием катод-анод до снижения напряжения до нуля. После встряхивания катода процесс скачком возвращается к уровню около $3,020 \text{ В}$ и соответствует разряду ионов алюминия

$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$. Но этот процесс в чистом виде продолжался только около 60 минут. Далее, после появления пленки алюминия на катоде, он осложняется процессами взаимодействия алюминия с углеродом и примесями электролита с понижением напряжения до 2,900 В, т.е. с увеличением деполяризации до 180 мВ. Таким уровням соответствуют:



Разряд бора на катоде не фиксируется, но его более положительный потенциал разряда не исключает его формирование на катоде.

Скачки напряжения в конце эксперимента от 2,900-2,930 В до 4,800 – 4,840 В (разница 1,900 – 1,930 В) отвечают процессам разложения составляющих электролита (Рисунок 3.106). На дне ячейки обнаружен осадок.

По окончании эксперимента получили визуальное подтверждение эффекта смачивания в виде слоя Al. Но РФА в катоде обнаружен только 2,16 мас. % TiC. Диборид титана, другие соединения бора и собственно элементарный бор в поверхностном слое отсутствуют.



Рисунок 3.107 – Внешний вид катода УТ7

Для УТ8 в первые 16 часов процесс связан с совместным разрядом ионов алюминия $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$ и бора $B^{3+} + 3e \rightarrow B$ при 3,020 – 3,030 В (Рисунок 3.106).

И тем не менее, интенсивное восстановление алюминия со старта эксперимента значительно уменьшило длительность разряда бора непосредственно на углеродной поверхности. Доступ электролита к катоду по этой же причине также был ограничен. Последующая понижающая тенденция напряжения на 200 мВ связана, по-видимому, с развитием процессов взаимодействия алюминия и примесей с бором и углеродом.

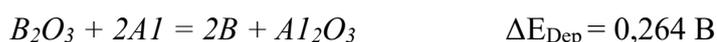




Рисунок 3.108 – Внешний вид катода УТ8

Методами РФА соединений бора с титаном не обнаружено в обоих экспериментах УТ7 и УТ8. И причина тому, по нашему мнению, в отсутствии доступа активных атомов бора или его соединений, растворенных в электролите, непосредственно к углеродной поверхности катода. В то же время, в поверхностных слоях обнаружены карбиды титана TiC , ответственные за присутствие слоя алюминия на катоде с неудовлетворительной адгезией к поверхности. Именно слабая сцепляемость металла с катодом в условиях нестабильного процесса электролиза и бурного выделения анодных газов является причиной присутствия участков, свободных от алюминия и неровной поверхности металла.

В экспериментах УТ9 и УТ10 при катодной плотности тока $0,7 \text{ A/cm}^2$ подобрана соответствующая концентрация бор- и алюминий содержащих компонентов в электролите, позволившая уменьшить или исключить осадок в ячейке и на катоде, создать смачиваемый карбидборидтитановый слой и осадить на его поверхности слой алюминия.

№	Исходный состав эл-та				Добавки в течение опыта				Параметры эксперимента		
	Основа	К.О.	Al_2O_3	$Na_2B_4O_7$	Al_2O_3	$Na_2B_4O_7$	AlF_3	t, час.	τ , час.	J, A/cm^2	T, °C
УТ9	криолит	2,5	4	3	0,35	0,75	-	3	42	0,7	990
УТ10	криолит	2,5	4	3	0,4	0,75	0,5	3	45	0,7	990

Тем не менее, динамика напряжения УТ10 в начале эксперимента свидетельствует о чрезмерно высокой стартовой концентрации оксидов в расплаве и, как следствие, об интенсивном образовании комплексов, имеющих низкую растворимость в электролите и растворяющихся по мере истощения расплава по электроактивным компонентам. Первые 9 часов происходило последовательное восстановление бора из соединений, имеющих наименьшие потенциалы разложения.

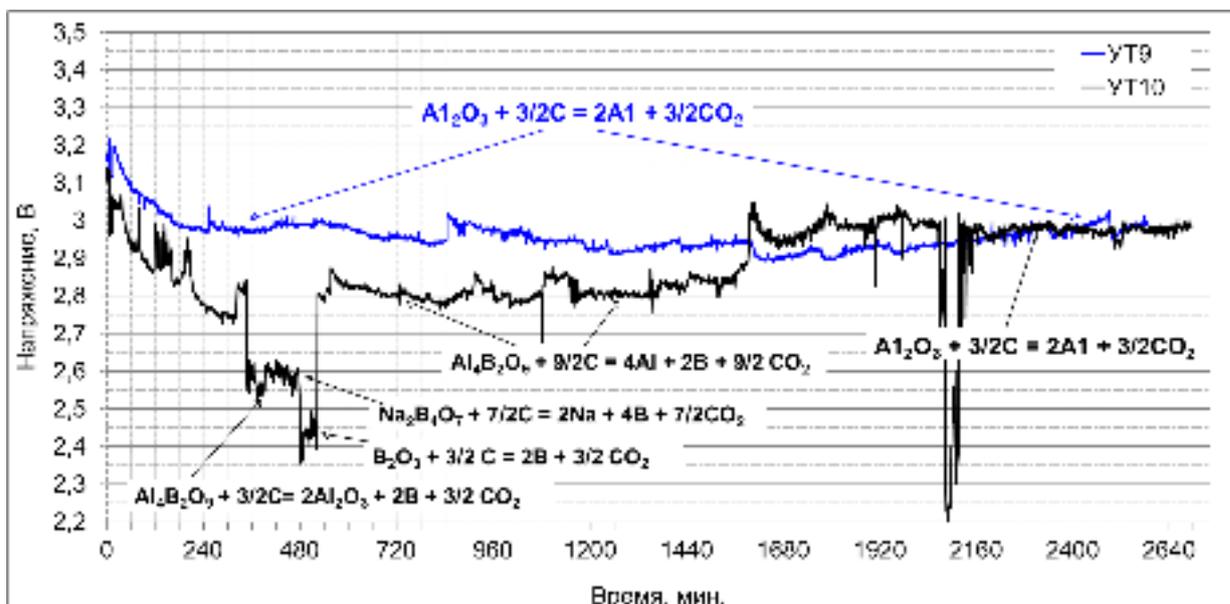


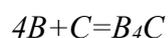
Рисунок 3.109 – Динамика напряжения УТ9 и УТ10

Текущее напряжение УТ10, после снятия 200-300 мВ перенапряжения десорбции кислорода (адсорбированного тиглем), устанавливается на отметке 2,810 В, а затем резко падает до 2,550 В, при котором в течение очень короткого времени происходит разряд ионов бора из комплекса $Al_4B_2O_9$. По истечении этого короткого времени (около 30 минут) концентрация свободных B^{3+} закончилась и напряжение незначительно поднялось до 2,600 В, при котором около 1,5 часа происходило восстановление буры. А затем временно напряжение резко падает еще ниже до разряда наиболее электроположительных элементов.

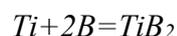
Реакции	$ E^0_p $, В	$U_{\text{эсп.}}$, В	$ E^0_p $, В	$U_{\text{эсп.}}$, В	$ E^0_p $, В	$U_{\text{эсп.}}$, В	$ E^0_p $, В	$U_{\text{эсп.}}$, В
$Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$	1,154	2,980*	1,154	2,980*	1,154	2,980*	1,154	2,980*
$Al_4B_2O_9 + 3/2C = 2Al_2O_3 + 2B + 3/2CO_2$	0,724	2,550	-	-	-	-	-	-
$Na_2B_4O_7 + 7/2C = 2Na + 4B + 7/2CO_2$	-	-	0,783	2,600	-	-	-	-
$B_2O_3 + 3/2C = 2B + 3/2CO_2$	-	-	-	-	0,626	2,445*	-	-
$Al_4B_2O_9 + 9/2C = 4Al + 2B + 9/2CO_2$	-	-	-	-	-	-	1,011	2,810
Разность потенциалов	0,430	0,430	0,371	0,380	0,528	0,535	0,143	0,170

*- см. раздел 3.4

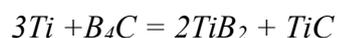
По истечении 9 часов уменьшенной дозировки оксидов алюминия и бора в электролит, содержание электроположительных ионов в расплаве закончилось и напряжение резко увеличилось до потенциалов разряда $Al_4B_2O_9$ –2,810 В. В этом режиме восстановления комплексных соединений бора на углеродтитановом катоде процесс продолжался 17 часов в сопровождении реакций взаимодействия бора с составляющими подложки:



$$\Delta G^0_R = -58,10 \text{ кДж}$$

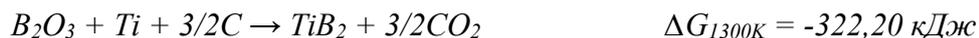


$$\Delta G^0_R = -303,00 \text{ кДж}$$



$$\Delta G^0_R = -557,50 \text{ кДж}$$

Кроме того, поскольку в этот 9 часовой период осуществляется свободный доступ электролита с растворенным в нем оксидом бора, вполне вероятны следующие реакции:



После выработки ионов бора электролиз продолжился при напряжении 2,980 В электровосстановлением $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$ до металлического алюминия на *Ti-B-C* поверхности.

Смачивающие свойства подложки обеспечили наличие слоя алюминия на катодной поверхности. Хорошая адгезия металла к катоду не позволила произвести отбор проб поверхности для РФА анализа.

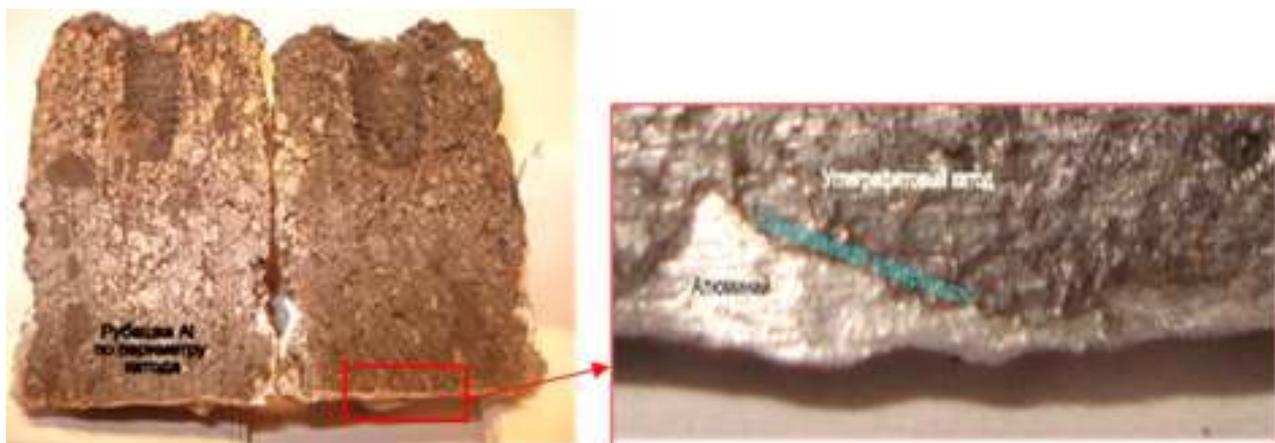


Рисунок 3.110 – Внешний вид катода УТ10 после опыта

В эксперименте УТ9, в отличие от УТ10, после снятия 200 мВ перенапряжения десорбции кислорода (адсорбированного тиглем-анодом), процесс электролиза устанавливается на отметке около 2,980 В и продолжается в течение 9 часового периода. Этот начальный 9-ти часовой период можно интерпретировать как совместный разряд ионов бора $B^{3+} + 3e \rightarrow B$ и алюминия $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$ на катодной поверхности.

В результате этих процессов подготовлены условия для взаимодействия $Ti + 2B = TiB_2$ и создания смачиваемой алюминием катодной поверхности, на которой стал образовываться слой алюминия.

Продолжающийся совместный разряд Al^{3+} и B^{3+} сопровождался растворением бора в алюминии с последующими деполаризующими процессами взаимодействия до AlB_2 и снижением напряжения к 2,900 В. В этот период доступ бора к углеродной поверхности ограничен, т.е. его переход из металлической фазы в углеродную происходит с чрезвычайно низкой скоростью, требующей длительного периода экспозиции.

Заключительный период эксперимента продолжался в режиме предельного тока для ионов бора, вследствие чего напряжение вернулось к уровню 2,980 В с редкими деполаризующими

эффектами в пределах 0,070 В. Эти небольшие скачки напряжения связаны, по-видимому, с образованием боридов алюминия.

На погруженной в электролит поверхности катода УТ9 сформировался слой алюминия 3÷5 мм с хорошей адгезией к углероду.



Рисунок 3.111 – Продольный разрез образцов УТ9

В поверхностном слое катода УТ9 методом РФА обнаружено только 1,53 мас. % карбида титана TiC. Отсутствие TiV₂ связано, по-видимому, с удалением верхнего углеродного слоя при механическом отделении алюминия от катода.

3.5.3 Рентгенофазовый анализ

РФА анализ поверхностного слоя катода после эксперимента не проводился в случае очевидного отсутствия алюминия на катоде или, наоборот, при его наличии с хорошей адгезией к поверхности, исключающей отбор пробы.

В остальных случаях после механической очистки катода отдельно отбирались пробы поверхностного электролита при его механическом отделении от катода вручную и приповерхностного углеродного слоя с помощью алмазного круга.

- Пробы электролита с поверхности катода.

В составе пробы поверхностный твердый электролит и тонкий около 100 мкм слой углеродной поверхности катода.

- Пробы углеродной поверхности после механической очистки от электролита и алюминия.

С погруженной в электролит поверхности около 30 см² требовалось снять слой 1-2 мм в виде порошка из соображений достаточности для анализа. В этой связи происходило разбавление целевых фаз поверхностного слоя углеродным материалом катода. Поэтому результаты РФА с поверхности катода следует воспринимать как свидетельство о присутствии обнаруженных фаз и относительное соотношение элементов и соединений. В таблице ниже представлено содержание фаз, которые могли быть причиной эффекта смачивания катодной поверхности алюминием.

Таблица 3.21 – Результаты РФА образцов углеродной поверхности и поверхностного электролита после экспериментов (% масс.)

№ опыта	τ, час.	Т, °С	j, А/см ²	TiB ₂		TiC		TiO ₂	Ti	Al	CaB ₆	Смачивание алюминием
				Катод	Электролит	Катод	Электролит	Катод	Катод	Катод	Катод	
УТ2	24	990	0,4	0,7	1,5	0	0	0,4	0	0	15,4	нет
УТ3	22	990	0,4	2,44	0,47	2,3	0	0,58	1,65	0	4,26	нет
УТ4	24	990	0,7	1,47	0,34	1,93	0	0	0	10	0,66	нет
УТ5	19	990	0,7	1,08	-	4,5	-	1,53*	2,07	8,65	0	нет
УТ6	19	990	0,7	-	1,64	-	2,7	0	0	8,78	-	нет
УТ7	42	970	0,82	0	0	2,16	0	0,4	0	3,07	0	слабо
УТ8	46	970	0,82	0	0	3,09	0	0,45	0	5,1	0	очаги
УТ9	42	990	0,7	0	-	1,53	-	0	0	2,83	1,26	да
УТ10	45	990	0,7	-	-	-	-	0	0	-	-	да

Примечание: *- в виде Ti₂O

Оценку абсолютных количеств, образующихся в поверхностном слое катода TiB₂ и TiC, можно получить из результатов РФА поверхностного электролита. При его механическом отделении от катода вручную (при отсутствии слоя алюминия) от поверхности образца вместе с электролитом отделяется равномерный по толщине примерно 100 микронный слой углеродной поверхности катода.



Рисунок 3.112 – Схематичное изображение объекта анализа

Если из рассмотрения результатов РФА исключить составляющие электролита, а учитывать только данные по содержанию С, Al, В, Ti и их соединений между собой, то можно получить информацию о их абсолютных количествах в тонком поверхностном слое катода.

Таблица 3.22 – РФА проб поверхностного электролита (без составляющих электролита)

№ опыта	Время опыта, час.	Общее содержание в электролитной пробе, % масс.						Пересчет на содержание TiB ₂ в корочке, %	
		TiB ₂	Ti ₈ C ₅	Al ₄ C ₃	Ti метал.	Al метал.	С, графит	100 мкм	1000 мкм
		УТ2	24	1,5	-	-	-	-	1,7
УТ3	22	0,47	-	-	-	-	0,52	47,5	
УТ4	24	0,34	-	-	-	-	0,46	42,5	
УТ6	19	1,64	2,70	4,66	-	8,78	49,5		2,8

Примечание: представлены данные анализа проб поверхностного электролита, которые были возможно отобрать от катода после проведения эксперимента.

Как следует из представленных данных (Таблица 3.22), в тонком поверхностном слое углеродного катода содержание TiB_2 достигает 47 %. Заметим, что в условиях эксперимента УТ6 произошло отслоение поверхностного 1 мм слоя катода (причины обсуждаются ниже). В этой связи, относительное количество TiB_2 и других соединений разбавлено углеродной составляющей слоя.

Но в рассматриваемой серии экспериментов (Таблица 3.22) ни на одном из катодов на поверхности не обнаружено плотного слоя с металлическим блеском. И это объясняется, вероятно, всего 25-47% присутствием TiB_2 в поверхностном неровном и неоднородном слое. Другими словами, 100 мкм слой катода на $\frac{1}{4} \div \frac{1}{2}$ площади катодной поверхности дискретно покрыт смачиваемым слоем, образованным за 20-24 часовую экспозицию. Тогда, если результаты предварительной серии экспериментов правильно интерпретированы, увеличение времени электролиза в 2-4 раза позволит создать Al-смачиваемый $Ti-B-C$ слой катода с плотной сплошной структурой.

Кроме того, очевидно, что зафиксированные процессы комплексообразования и осадки на электродах в сериях УТ2 – УТ5, требовали корректировки состава электролита. В этой связи, в экспериментах УТ6 – УТ8 последовательно снижались исходные и дозирочные содержания алюминий- и борсодержащих компонентов, увеличивалось время экспозиции.

Таблица 3.23 – Параметры, состав электролита и результат экспериментов

Опыт	τ , час.	j , А/см ²	Исходный состав электролита					Добавки в течение опыта			Осадок	Смачивание
			основа	КО	Al ₂ O ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	CaF ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	AlF ₃		
УТ2	24	0,4	криолит	2,7	8,3	12,7	4,6	-	3,2		Белый	Нет
УТ3	22	0,4	криолит	2,7	5	3,0 B ₂ O ₃	-	-	1,9 B ₂ O ₃		Черный	Нет
УТ4	24	0,7	криолит	2,5	5	5	-	1	1,5		Серый	Нет
УТ5	19	0,7	криолит	2,5	5	5	-	1	1		Серый	Нет
УТ6	19	0,7	криолит	2,5	4	3	-	0,5	1		Мало	Нет
УТ7	42	0,82	криолит	2,5	4	3	-	0,35	0,75	0,35	Серый	Да, слабо
УТ8	46	0,82	криолит	2,5	4	3	-	0,35	0,6		Серый	Да, очаги
УТ9	42	0,7	криолит	2,5	4	3	-	0,35	0,75		Нет	Да
УТ10	45	0,7	криолит	2,5	4	3	-	0,4	0,75	0,5	Нет	Да

В результате уменьшалось количество пассивирующих осадков на электродах, стабильнее без значительных «шумов» напряжения проходил процесс борирования углеродтитанового катода, на поверхности которого появлялся слой электроосажденного алюминия – визуального подтверждения смачивания поверхности катода.

По результатам исследований определены условия создания когерентного покрытия на поверхности углеродтитанового катода на основе диборида титана:

- Криолитовое отношение электролита 2,2 – 2,5;

- Концентрация оксида алюминия в электролите не должна превышать 4 мас. %;
- Концентрация бора в электролите не должна превышать 0,5 мас. %;
- Плотность тока процесса электролиза в пределах 0,70 – 0,82 А/см²;
- Напряжение в системе не должно быть менее 3,025 В, при котором достигаются потенциалы разложения алюминия и бора.

По итогам исследований представим напряжения эксперимента, при которых достигались потенциалы разложения алюминия и компонентов покрытия – титана и бора.

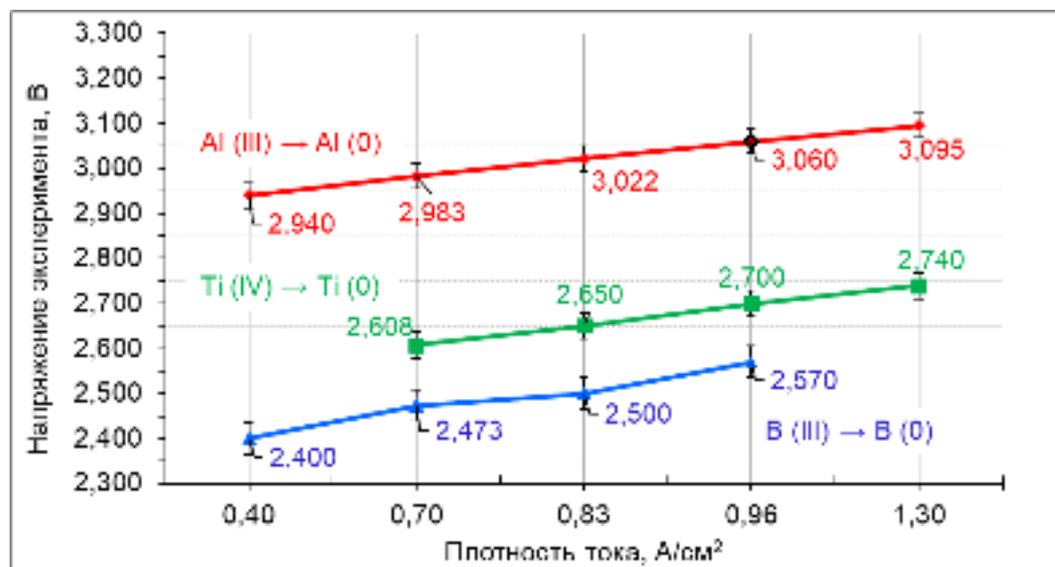


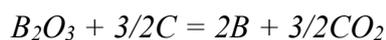
Рисунок 3.113 – Зависимость напряжений разложения оксидов бора, титана, алюминия от катодной плотности тока $U_{разл.} = f(j_{кат.})$

Для определения наличия и состава смачиваемого алюминием слоя, для выяснения механизмов его образования проводился анализ образцов после эксперимента методами электронной микроскопии.

3.5.4 Рентгеноструктурный микроанализ

Здесь представлены результаты исследования механизмов формирования смачиваемой алюминием углеродтитанового основания методом электрохимического борирования катода. Возникновение смачиваемой границы алюминий-катод будем прояснять методами электронной микроскопии. Микроструктура шлифов этой границы исследовалась на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 7001F. Рентгеноспектральный и энергодисперсионный микроанализ (SEM-EDS анализ) и ЭДС-картирование (EDS-mapping) выполнены на энергодисперсионном спектрометре Oxford Instruments.

В условиях насыщения электролита оксидами бора, алюминия и кальция на катоде и в ячейке электролизного эксперимента УТ2 происходило интенсивное образование осадков. Тем не менее, при напряжении 2,450÷2,510 В на катоде бор разряжался по реакциям:





То есть в течение 24 часов происходило борирование катодной поверхности. И в то же время алюминий металлический на электроде не выделялся. В результате методом РФА на катоде обнаружен диборид титана TiB_2 .

Микроанализ участка с боковой поверхности на границе образец-электролит обнаружил локальное присутствие крупного $2 \times 0,5$ мм зерна с совместным присутствием титана и бора (Рисунок 3.114 а). Поэтому этот участок образца был исследован более подробно с проведением детального анализа (Рисунок 3.114 б). В обратноотраженных электронах (Рисунок 3.114 с) поле увеличим и отметим проанализированные точки (точки 1b и 5b не вошли в поле).

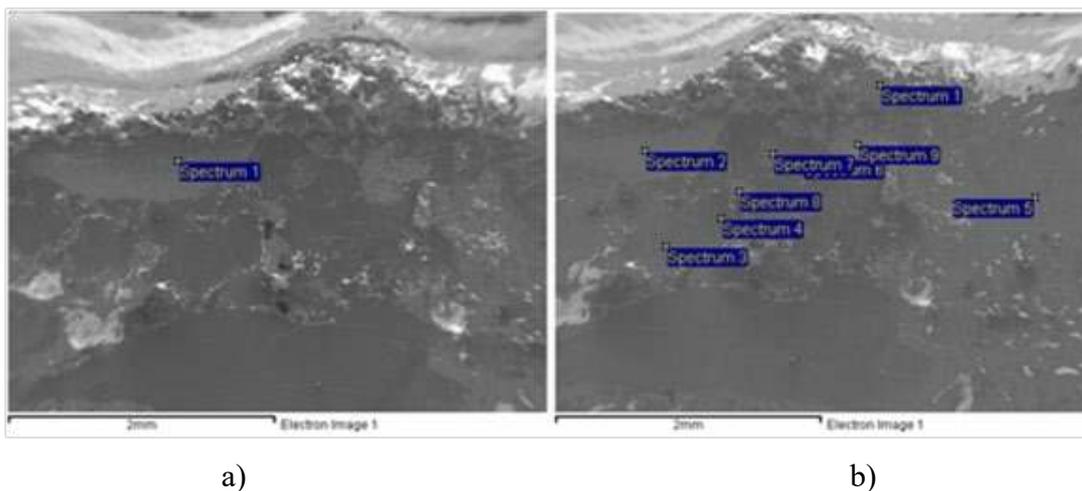


Рисунок 3.114 – Микрофотографии образца УТ2 участок 4 (УТ2-4) во вторичных электронах (x30)

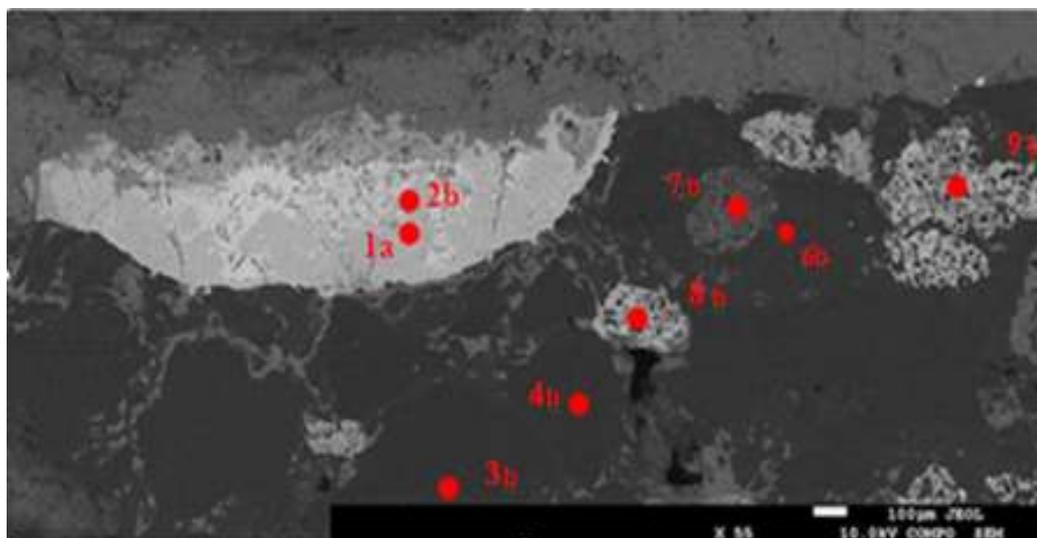


Рисунок 3.115 – Микрофотографии образца УТ2-4 в обратноотраженных электронах (x55)

Немаловажным является факт отсутствия титана в слое электролита (точка Spectrum 1 (b)), что в свою очередь свидетельствует об отсутствии растворения титана с поверхности углеродтитанового катода в контактирующий электролит.

Таблица 3.24 – Результаты энергодисперсионного анализа точечных спектров

Sample УТ2-4 Site 1, x 30 All results in atomic %										$Ti_xB_y \cdot TiC_z \cdot TiO_s$
Spectrum	B	Ti	C	O	F	Na	Al	Si	Ca	
1 (a)	9,33	47,65	17,23	20,45	4,01	0,94	0,39			$Na_5Al_2F_{20}$ $TiB_2 \cdot 1,8TiC \cdot 2,2TiO$
1 (b)	36,08		5,59	20,95	16,6	11,5	8,26	0,40	0,67	Электролит CaB_6, B_4C, B_2O_3
2 (b)	16,89	38,43	30,48	10,00	3,13	0,78				$TiB_2 \cdot 3TiC \cdot TiO$
3 (b)	13,83		84,49	1,41		0,21	0,06			Графитовая основа
4 (b)	12,87		85,88	1,02	0,15	0,07				
5 (b)			100,0							
6 (b)			97,40		1,00	1,60				Углерод, NaF
7 (b)	44,33		4,40	29,58	4,35	8,18	8,28	0,34	0,54	AlB_2, Al_4C_3, CaB_6
8 (b)		36,70	10,26	53,04						$TiC \cdot 2,6TiO_2$
9 (b)		52,35	4,31	43,35						$Ti_2C \cdot 10,1TiO$

Заметим, что анализ крупного зерна в двух точках 1(a) и 2(b) свидетельствует о незначительной пропитке его фторосолями. Это связано, по-видимому, с первоначальной металлической основой зерна – титановой, которая в процессе обжига образцов существенно обогатилась углеродом и кислородом. А в течение электролиза – бором. В результате твердофазных взаимодействий образуются соединения переменного состава в системе *Ti-B-C-O*, которые подвержены пропитке электролитом. Эти соединения трансформируются в *TiB₂* в течение более длительного времени для крупных зерен и за более короткий период для мелких.

Примечательны результаты анализа 300÷500 мкм образований в точках 8 и 9 (увеличение на Рисунок 3.116). Эти образования по площади и объему значительно меньше, чем крупное зерно с точками 1 и 2. По этой причине на стадии обжига образцов титановые включения были в значительной степени окислены и насыщены небольшими количествами углерода. Но в составе этих включений отсутствует фильтрат компонентов электролита и насыщение бором (см. Таблица 3.24). Этот факт можно объяснить только стекловидной структурой оксикарбида титана, точнее монооксида титана, который превалирует в соединении $10,1 \cdot TiO \times Ti_2C$. Вспененная структура этих образований позволяет предполагать, что частичное преобразование оксида титана в карбидную фазу сопровождалось бурной реакцией с большим выделением газа: $TiO_2 + 2C = TiC + 2CO$.

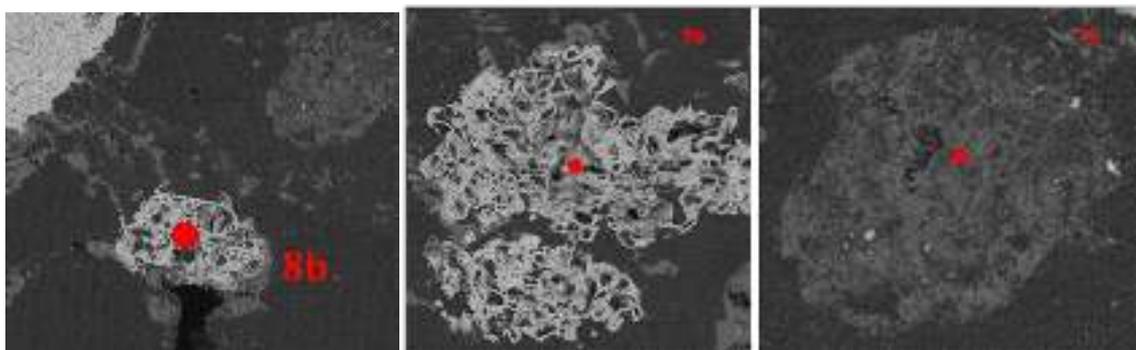


Рисунок 3.116 – Включения на участке УТ2-4

Такое же зерно в точке 8. Видно, что к нему распространяются каналы по межзерненным границам. Это электролит, обогащенный по титану или оксиду титана. А к образованию с точкой 9 каналы отсутствуют.

Также трудно прокомментировать результаты анализа темного 300 мкм образования в точке 7b. Исходя из таблицы выше – это концентрированная пропитка электролитом или заполнение расплавом порового пространства.

Увеличение зерна на титановой основе в композиционном контрасте позволяет обнаружить неоднородный его состав по объему и начало деградации (трещины). Это свидетельствует о твердофазных превращениях, которые произошли с титаном в составе углеродного образца при обжиге и при электролизе.

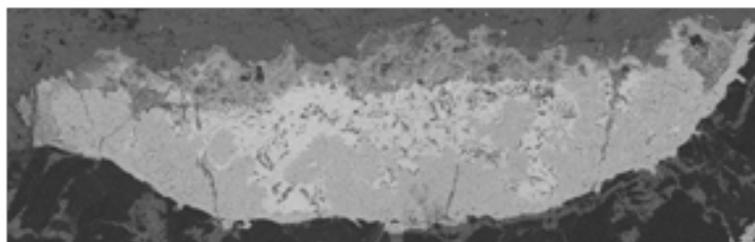


Рисунок 3.117 – Структура $Ti_xB_yC_zO_s$ зерна

Подтверждением сказанного может служить анализ картирования участка. Для удобства на карте титана обведены концентрированные области титана и скопированы на остальные карты.

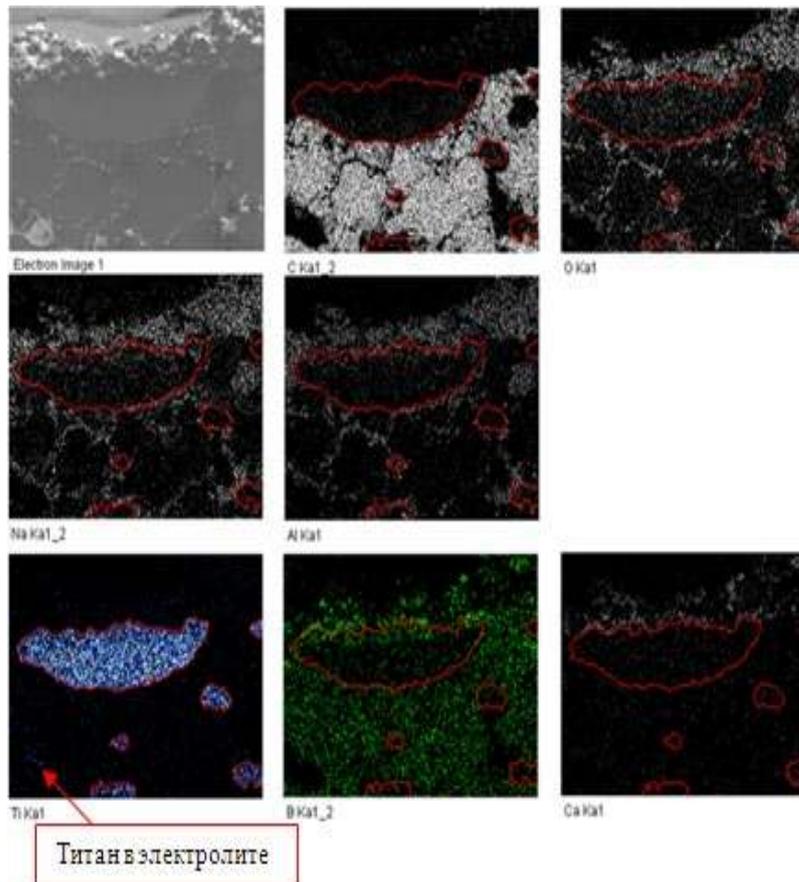


Рисунок 3.118 – EDS-картирование участка образца УТ2-4 (x50)

Можно отчетливо наблюдать перекрытие областей титана, бора, кислорода и углерода (невысокая плотность), что подтверждает твердофазное взаимодействие этих компонентов в технологических процессах обжига и электролиза до образования соединений в системе $Ti-B-C-O$. Борирование произошло со стороны электролита на глубину 60-100 мкм за 24 часа (сверху), что подтверждает взаимодействие бора и титана (борирование) до образования боридов титана. Кислород и углерод равномерно распределены по объему титанового зерна.

Пропитка катода осуществляется по границам углеродных зерен (сетка следов из компонентов электролита). Заметим также полное совпадение полей бора и кальция, что объясняет присутствие большого количества борида кальция. Причем это соединение концентрируется на поверхности катода без проникновения в объем углерода.

Еще более отчетливо взаимодействие в системе $Ti-B-C-O$ можно наблюдать при EDS-картировании этого же участка при увеличении $\times 150$.

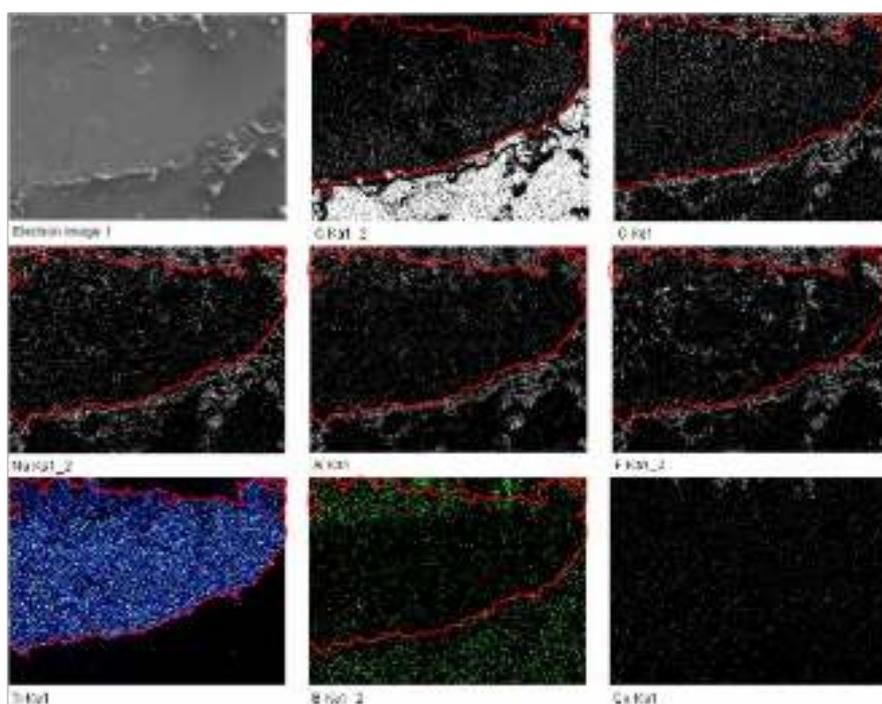


Рисунок 3.119 – EDS-картирование образца УТ2-4 ($\times 150$)

На картах углерода и бора можно наблюдать, что проникновение углерода в зерно титана логично происходит со стороны углеродного массива (снизу), а поток бора направлен со стороны поверхности катода (сверху).

На увеличенном изображении (Рисунок 3.117) и картах (Рисунок 3.118 и Рисунок 3.119) можно наблюдать, что на границе титанового зерна, а точнее между зерном соединений $Ti_xB_yC_zO_s$ и углеродным массивом имеется пространство, заполненное слоем электролита около 25-30 мкм. Чтобы объяснить этот феномен, необходимо обратиться к работе [343], в которых авторы объясняют характер взаимодействия углерода с титаном. Исследователи обнаружили, что диффузионные процессы на границе двух материалов имеют односторонний характер – в

основном происходит диффузия углерода в металл или тугоплавкое соединение с перестройкой решетки этого тугоплавкого соединения, а не графита. Поэтому в приграничном объеме графита материал приобретает пористость. Это связано с тем, что коэффициенты диффузии атомов углерода и титана различаются примерно на четыре порядка (коэффициент диффузии углерода в титане $\sim 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$). Лимитирующей стадией взаимодействия является диффузия углерода в твердой карбидной фазе.

Таким образом, диффузия углерода в титановое зерно приводит к образованию полости в приграничном объеме, который при электролизе заполняется фильтратом электролита.

Интересным также является факт присутствия компонентов электролита в объеме титанового зерна. Причем интенсивность плотностей натрия, алюминия и фтора позволяет предположить состав проникшего расплава приближенный к хиолиту $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. Подтверждением может служить результаты анализа (Таблица 3.24) титанового зерна в точке Spectrum 1 (а). Соотношение компонентов электролита соответствует примерному составу $\text{Na}_5\text{Al}_2\text{F}_{20}$. Глубже в зерно проникает расплав, близкий по составу NaF .

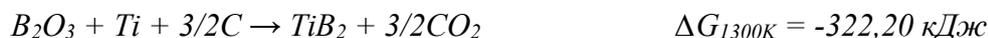
Пропитка зерна на титановой основе электролитом подтверждает взаимодействие титана с углеродом, кислородом и бором до образования сложных соединений типа $\text{Ti}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{O}_s$, т.е. потерю титановым зерном металлических свойств с беспористой структурой.

В эксперименте УТЗ при плотности тока $0,4 \text{ А}/\text{см}^2$ источником бора служили реакции

$$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2 + 3/2\text{C} = 3\text{CaO} + 2\text{B} + 3/2\text{CO}_2$$

$$\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9 + 9/2\text{C} = 4\text{Al} + 2\text{B} + 9/2\text{CO}_2$$

Не исключается и вероятность химического взаимодействия активных элементов и соединений, содержащихся в массиве катода и в фильтрате электролита:



Таким образом формируется слой соединений в системе Ti-B-C в приповерхностном объеме катода.

Методом РФА на катоде после экспериментов также обнаруживалось до 2,44 мас. % TiB_2 и 2,30 мас. % TiC .

Для SEM-EDS анализа был подготовлен шлиф поверхности катода. Исследовано 10 участков шлифа с увеличением $\times 55$. На всех участках обнаружены зерна 200-300 мкм и распределенные области титана металлического, преобразованного в соединения, состав которых находится в пределах системы Ti-B-C-O . На фото микроструктур, особенно в композиционном контрасте, эти области выделяются белым цветом.

Один из таких участков представлен на Рисунок 3.120. Точки 2, 4 и 8 расположены в пределах этих областей, которые в соответствии с SEM-EDS анализом содержат оксикарбобориды титана (см. Таблица 3.25)

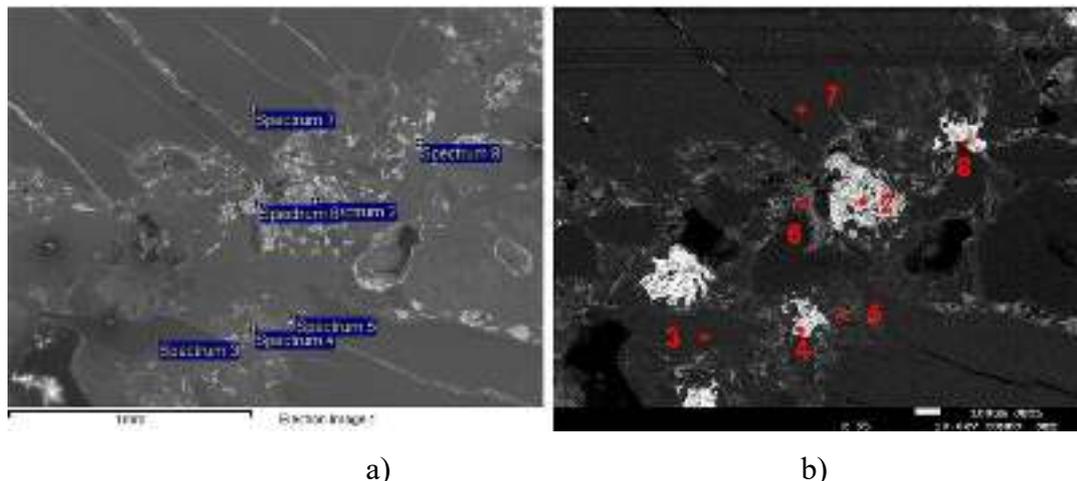


Рисунок 3.120 – Микроструктура приповерхностного участка 9 образца УТ3 (x55):

а) во вторичных электронах; б) в обратноотраженных электронах

Таблица 3.25 – Результаты EDS-анализа точечных спектров участка 9 образца УТ3

Spectrum	Sample UT3, ×55, site 9 All results in atomic%									$Ti_xB_y \cdot TiC_z \cdot TiO_s$
	B	Ti	C	O	F	Na	Al	S	Ca	
2	10,92	26,55	9,10	30,37	11,86	7,42	3,79			$1,2TiB \cdot TiC \cdot 1,7TiO_2$
3	13,45		83,77	1,57		1,15		0,06		
4	9,02	48,79	12,60	28,4			1,26			$0,5TiB_2 \cdot 1,4TiC \cdot 3,5TiO$
5	17,87		71,26	1,45	5,07	2,77	1,58			
6	18,31	0,16	64,49	2,50	6,97	4,96	2,61			$Na_{1,8}AlF_{3,2}$
7	13,65		83,93	1,30		1,02		0,09		
8	5,64	41,60	6,24	25,20	14,26	2,78	2,36		1,81	$0,5TiB_2 \cdot 1,1Ti_2C \cdot 4,4TiO$

Таким образом, результаты микроанализа указывают на то, что слой боридных образований не сплошной (в созданных условиях и примененных параметрах процесса). Образуются отдельные зерна оксикарбоборидов (от 50 мкм и выше и более мелкие до 50 мкм) на поверхности катода (порошки) и оксикарбоборидные образования (частично борированные зерна титана) в приповерхностной зоне углеродного образца. Это связано, по-видимому, с контролем процесса образования соединений переносом (диффузией) компонентов к фронту реагирования.

Однако, дополнительную информацию по этому вопросу содержит образование, в котором находится точка 6. В увеличенной области вокруг точки 6 выделяются 100÷200 мкм поры, свободные от следов расплава (Рисунок 3.121). Вокруг темных образований в структуре катода, которые являются графитовыми зернами, концентрируются светло-серые следы электролита. Это означает, что пропитка электролитом осуществляется по границам зерен. Именно в светло-сером фильтрате электролита между зернами графита расположена точка 6.

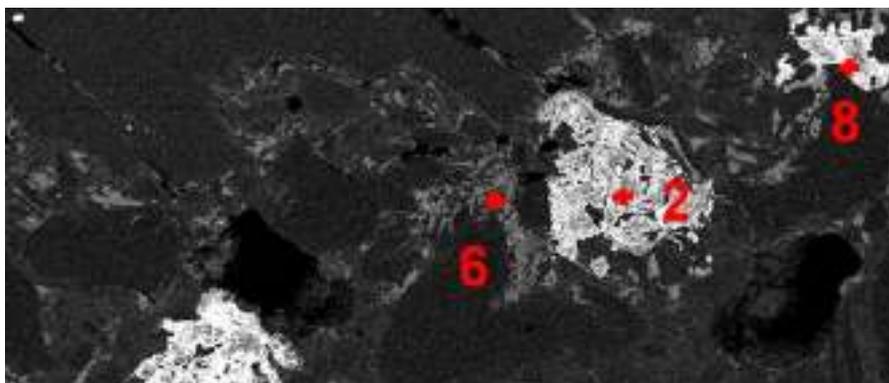


Рисунок 3.121 – Выделенная область участка 9 образца УТЗ

Зафиксированный состав этой точки свидетельствует об углеродной основе, содержащей компоненты электролита с составом $Na_{1,8}AlF_{3,2}$, большое количество бора и 0,16 ат. % Ti (Таблица 3.25). Это может свидетельствовать о трех возможных вариантах нахождения титана в обсуждаемой точке:

1. Титан введен в углерод связки при изготовлении образцов и содержится в виде оксида
2. Титан посредством твердофазной диффузии по границам зерен углерода переместился из крупного образования (точка 2) в точку 6
3. Титан (или оксид титана) был растворен фильтратом электролита, контактирующим с крупным образованием точки 2, и перенесен посредством диффузии в жидкой фазе в точку 6 (Рисунок 3.121).

На данном этапе из-за отсутствия дополнительной информации нельзя отдать предпочтение одному из перечисленных вариантов. Но поскольку титан обнаружен на межзеренной границе в составе расплава, наибольшую вероятность реализации имеет последний вариант переноса титана в растворенном виде в потоке электролитного фильтрата. Но какой бы вариант не реализовывался, мы зафиксировали механизм распространения по объему и способ доставки титана к реакционной поверхности раздела катод-расплав (алюминия или электролита). Более того, если в составе фильтрата находится бор, как в данном случае, реакция образования TiB_2 может происходить и в объеме пропитанного углеродного катода. Другими словами, при реализации борирования углеродтитанового катода происходит и поверхностное, и объемное легирование электрода.

Отметим форму содержания бора и алюминия в составе углеграфитового катода в отсутствие существенной пропитки его электролитом. На участке 6 образца УТЗ можно наблюдать практически чистое углеродное поле (Рисунок 3.122).

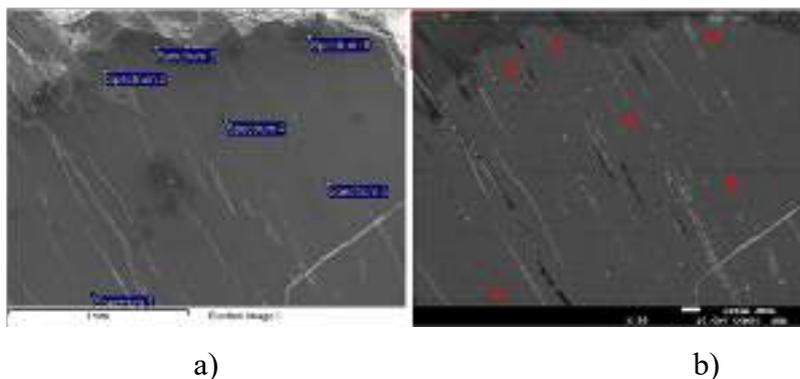


Рисунок 3.122 – Микроструктура приповерхностного участка 6 образца УТ3 (x55):

а) во вторичных электронах; б) в обратноотраженных электронах

Точки EDS анализа на микроструктуре во вторичных электронах скопированы в поле участка микроструктуры в обратноотраженных электронах. Результаты анализа в этих точках представлены ниже.

Таблица 3.26 – Результаты EDS-анализа точечных спектров участка 6 образца УТ3

Spectrum	Sample УТ3, X55, site 6, All results in atomic%						
	B	C	O	F	Na	Al	S
Spectrum 2	13.36	85.04	0.72		0.81		0.07
Spectrum 3	13.04	86.18	0.67				0.10
Spectrum 4	13.08	85.01	0.89	0.19	0.74		0.08
Spectrum 5	13.74	83.98	1.29		0.91		0.09
Spectrum 6	13.61	85.69	0.70				
Spectrum 7	13.46	84.38	1.27		0.89		

В исследованных точках Al не обнаружен. Однако суммарный спектр с участка обнаруживает незначительное количество Al и составляющих электролита Na и F. Вероятно, алюминий проникает в объем углерода совместно с фильтратом электролита в растворенном виде. Здесь алюминий может взаимодействовать с углеродом и кислородом до образования оксидов и карбидов алюминия. Подтверждением присутствия Al в форме оксида являются результаты EDS-картирования. Al_2O_3 содержится в микротрещинах и порах углеродного катода.

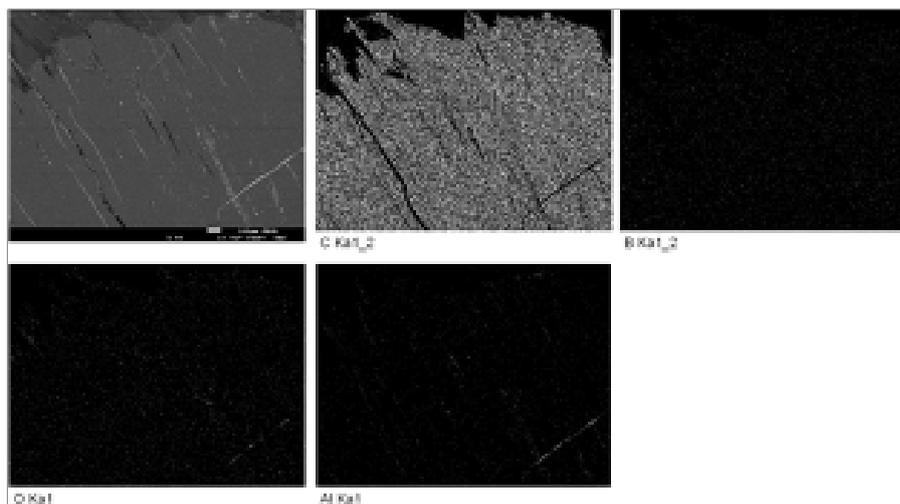
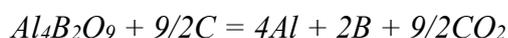
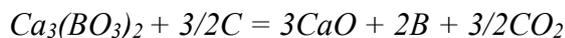


Рисунок 3.123 – EDS-картирование участка 6 образца УТ3 (x55)

Присутствия бора при EDS-картировании не обнаруживается, но фиксируется EDS анализом в каждой точке. Содержание В в таких значительных количествах (13÷14 ат. %) с равномерным распределением по полю участка не предполагает его соединений с другими элементами, обнаруженными при анализе.

В УТ6 происходили те же процессы, что и в УТ3, но при плотности тока 0,7 А/см².



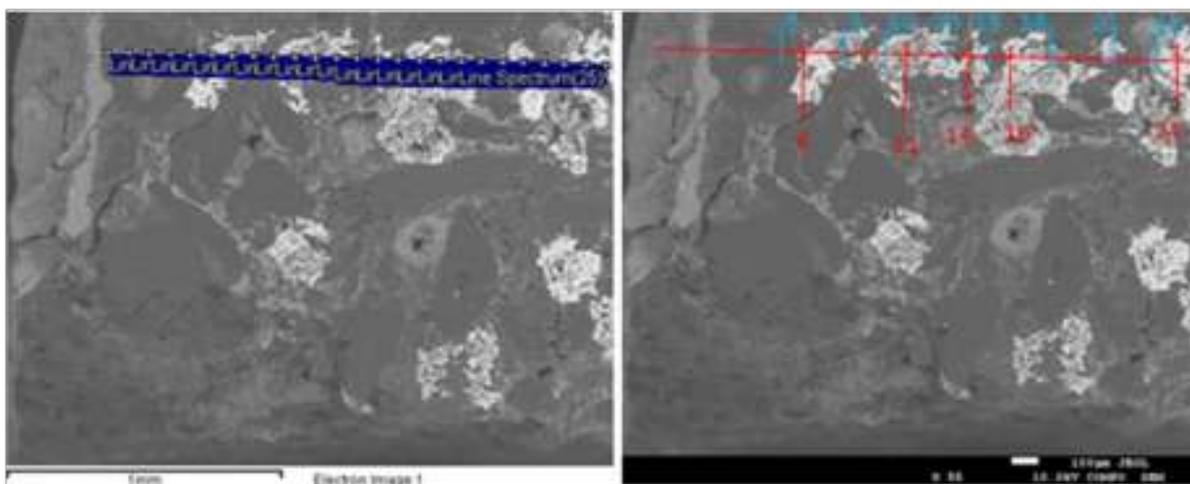
Для РФА отбиралась проба электролита с поверхности катода. Помимо 1,64 мас. % TiB_2 и 2,70 мас. % Ti_8C_5 обнаружен алюминий металлический 8,78 мас. % и карбид алюминия Al_4C_3 - 4,66 мас. %. И это свидетельствует о присутствии этих фаз в поверхностной слое катода, где происходили реакции образования боридов титана:



Образец УТ6-1.

Исследованы несколько участков на шлифе с боковой поверхности катода.

На первом из них в объеме приповерхностного слоя (2-3 мм от поверхности) углеродтитанового катода обнаружены белые 200-300 мкм включения, которые были исследованы по линии сканирования. Для наглядности и облегчения анализа скопируем Line Spectrum 1-25 с отметкой ключевых точек на микроструктуру в композиционном контрасте. Красными линиями отмечены точки с максимальным содержанием титана, голубыми – с максимальным содержанием компонентов электролита.



a)

b)

Рисунок 3.124 – Микроструктура образца УТ6-1 на участке 1 (x55):

a) во вторичных электронах; b) в обратноотраженных электронах

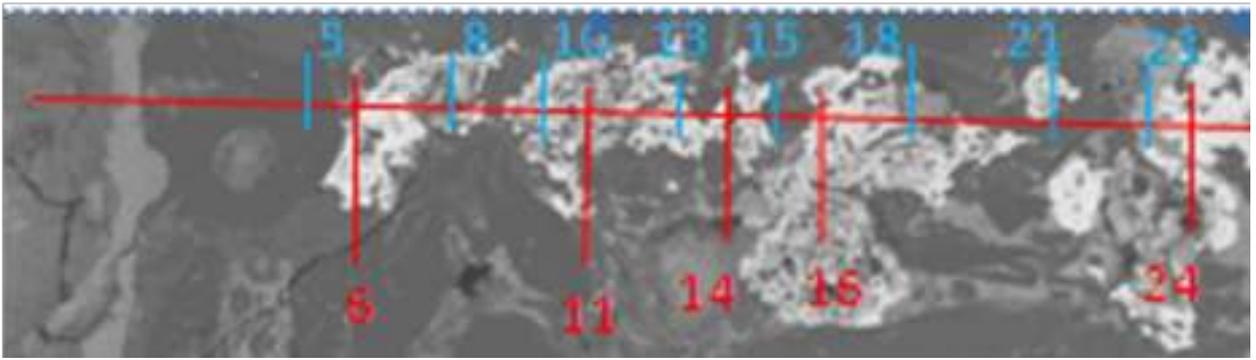


Рисунок 3.125 – Увеличенная область по линии сканирования УТ6-1 на участке 1

Результаты SEM-EDS анализа по представленной микроструктуре приведены в графическом виде на рис. ниже. Красными и голубыми линиями-границами обозначены точки максимального содержания титана и электролита соответственно.

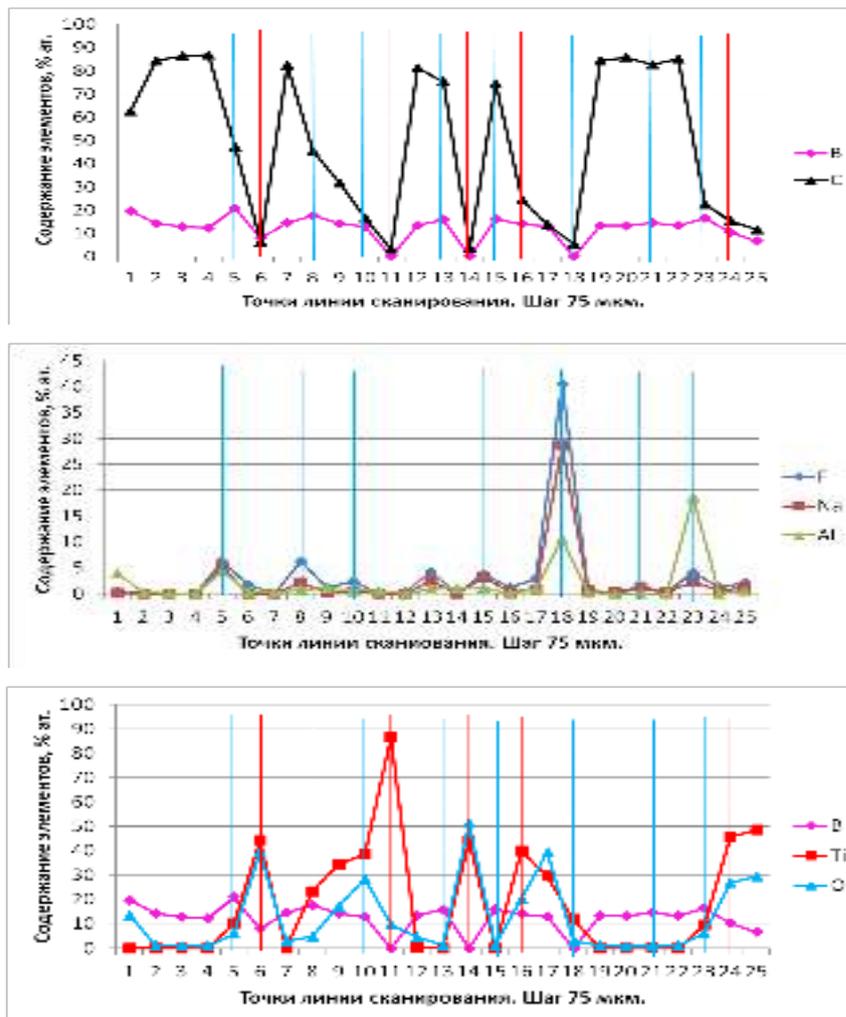


Рисунок 3.126 – Результаты EDS анализа участка 1 образца УТ6-1 по линии точечных спектров

Прежде всего, отметим полную прямую корреляцию содержания бора и углерода по линии сканирования, что свидетельствует о преимущественном присутствии бора в углеродном массиве катода.

Прямой корреляцией обладают титан и кислород, и обратной к ним – бор. При максимальных содержаниях Ti и O содержание B и C минимально. Это свидетельствует о присутствии титана в светлых образованиях в форме своих оксидов Ti_xO_y .

Примечательным является то, что в точках максимальной пропитки электролитом всегда присутствует Ti и O. Исключение составляют точки 13, 15 и 21 с максимальным содержанием углерода. Это может означать, что фильтрат электролита растворяет титан или оксиды титана с последующим переносом их по углеродному катоду.

Подтверждением сказанного служат результаты EDS-картирования участка 1 (Рисунок 3.127).

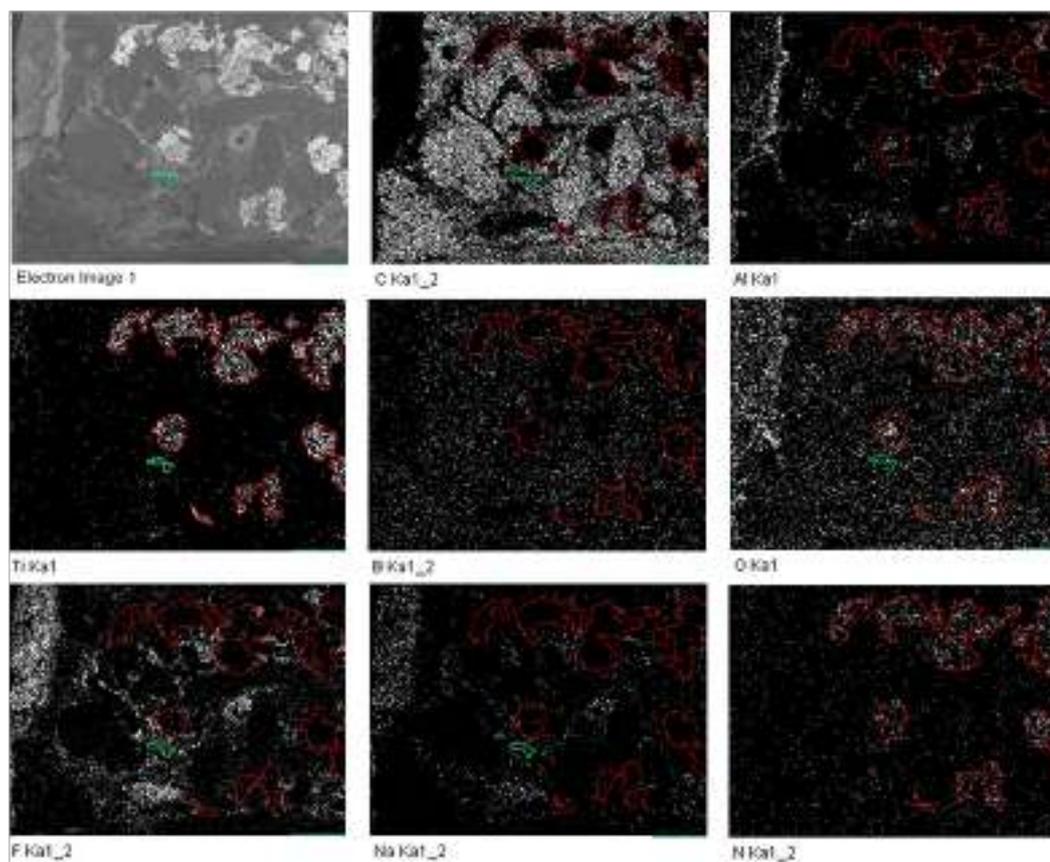


Рисунок 3.127 – EDS-картирование участка 1 образца УТ6-1

Выделенный зеленым контуром небольшой участок титана отличается по интенсивности от белых титансодержащих зерен (выделены красным) и совпадает с полями интенсивности O, Na, F, т.е. соединения $Ti-O$ находятся в составе NaF. Фильтрат электролита распространяется по границам графитового наполнителя и соединяет между собой образования титана и поверхность катода. С одной стороны, это дополнительный (кроме твердофазного переноса) механизм распространения титана по углеродному массиву и к поверхности катода. С другой – это может быть механизмом потерь титана в объем электролита и загрязнения алюминия, но только в случае отсутствия встречного потока бора.

На других участках боковой поверхности, имеющих одинаковую структуру и особенности, сформировалась уникальная и информативная картина для общего понимания процессов создания СЗП.

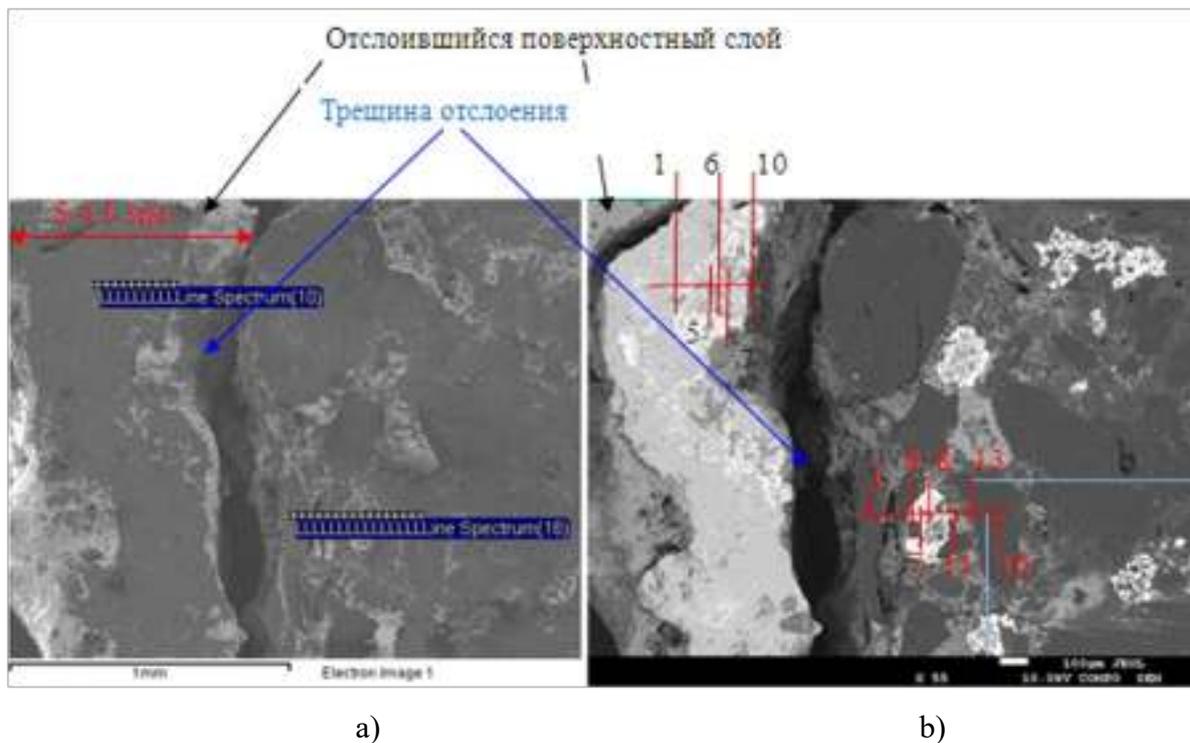


Рисунок 3.128 – Микроструктура участка 3 поверхности образца УТ6-1 (x55):

а) во вторичных электронах; б) в обратноотраженных электронах

Наиболее подробно исследован участок 3 образца УТ6-1. На фото (Рисунок 3.128) представлена микроструктура этого участка во вторичных и обратноотраженных электронах с обозначением двух линий сканирования. Общий вид участка, как на остальных, обнаруживает в объеме приповерхностного слоя светлые участки около 200 мкм в поперечнике, а также отслоение и растрескивание поверхностного слоя катода около 1 мм толщиной.

Для последовательного анализа результатов энергодисперсионного анализа рассмотрим прежде всего нижнюю линию сканирования в приповерхностном объеме катода (Рисунок 3.128).

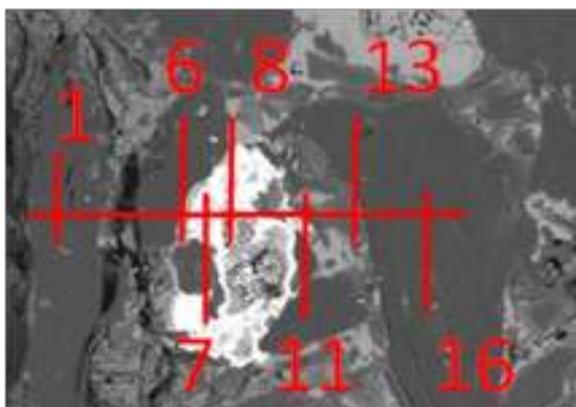


Рисунок 3.129 – Увеличенная область по линии сканирования участка 3 образца УТ6-1

Заметим, что в композиционном контрасте светлые включения не имеют плотной структуры, цвет изменяется от темно-серого до белого. Это свидетельствует о различном составе включений по своему объему.

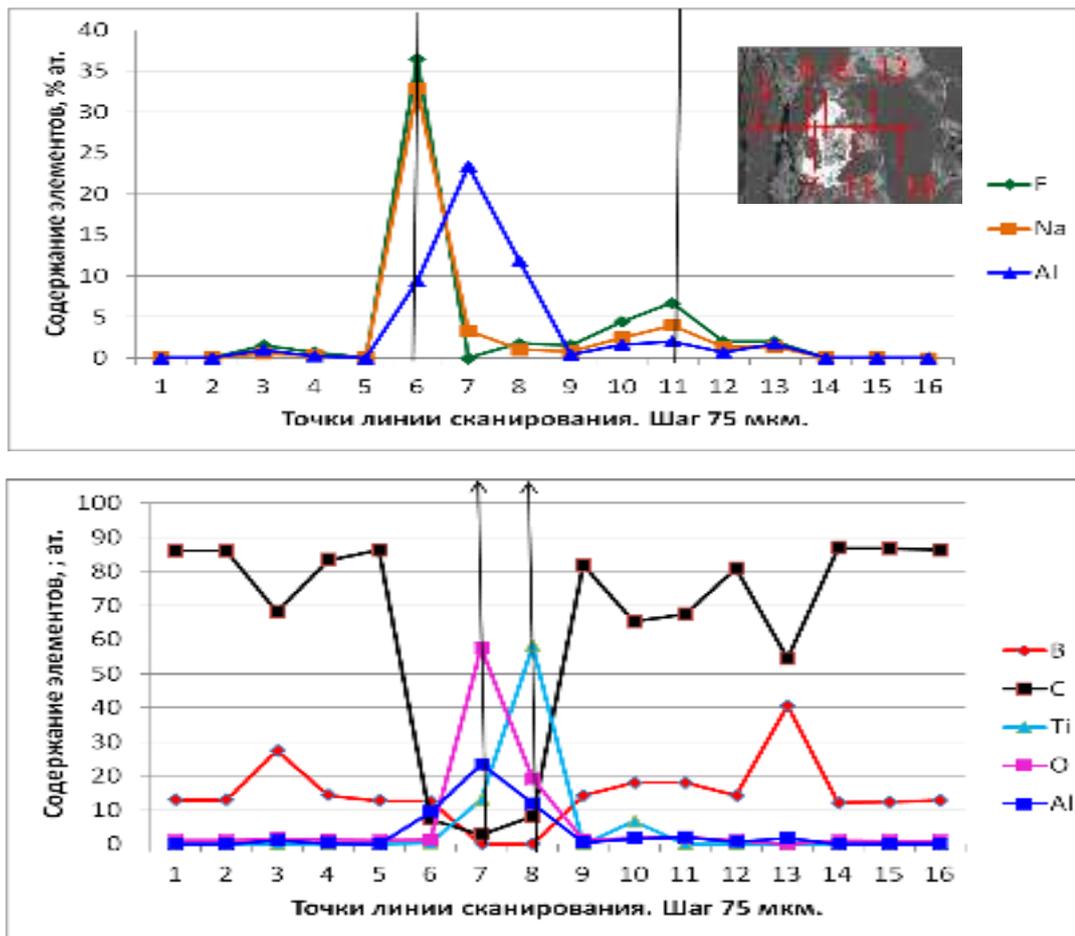


Рисунок 3.130 – Результаты EDS-анализа по нижней линии точечных спектров участка 3 образца УТ6-1 (Рисунок 3.128)

EDS-анализ свидетельствует о незначительной пропитке белого включения составляющими электролита (точки 7 и 8). В точке 7 включение имеет белый цвет и по составу соответствует смеси оксидов алюминия и титана типа $nTiO_2 \cdot mAl_2O_3$, образующих, например, титалит по реакции:



В точке 8 титан присутствует в максимальном количестве, включение имеет серый цвет и по составу представляет смесь металлического Ti , Al_2O_3 и TiC . Здесь заметим, что оксид титана формируется на стадии обжига углеродтитановых образцов, а оксид алюминия сформировался в процессе испытаний образцов при электролизе.

Максимальное содержание электролита в точках 6, 10 и 11 соответствует границе между белым включением и графитовыми зёрнами. Содержание Ti в составе электролита соответственно составляет 0,3; 6,66 и 0 ат.%. И это также свидетельствует о растворении титана в электролите и последующей его диффузии в жидкой фазе к поверхностным слоям катода.

Верхняя линия сканирования небольшой протяженности и расположена в отслоившемся слое катода (Рисунок 3.128), остаточное содержание углерода в котором по всему отслоившемуся слою с минимальными значениями 3÷5 ат. % и с максимальными количествами 25÷35 ат. %. И в большинстве случаев эти количества углерода выше, чем для других присутствующих элементов Ti, B, O, Al.

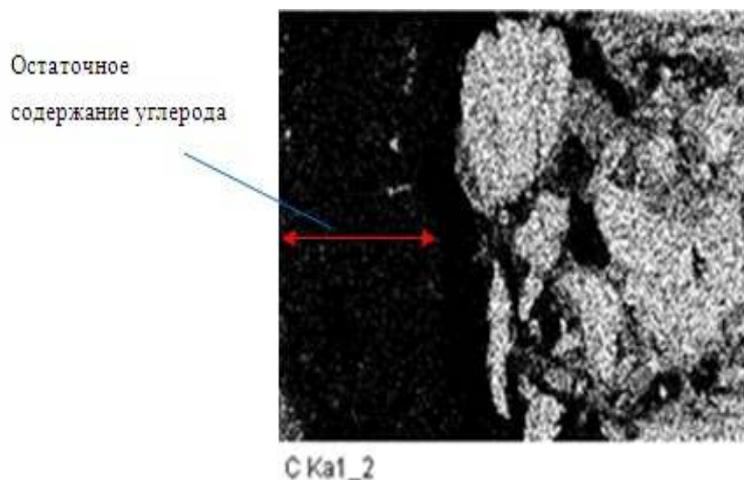


Рисунок 3.131 – EDS карта углерода участка 3 образца УТ6-1

Максимальная пропитка компонентами электролита в слое соответствует минимальному содержанию всех остальных элементов (кроме кислорода в точке 5). Заметим также, что максимальное содержание алюминия соответствует линия отслоения приповерхностного слоя.

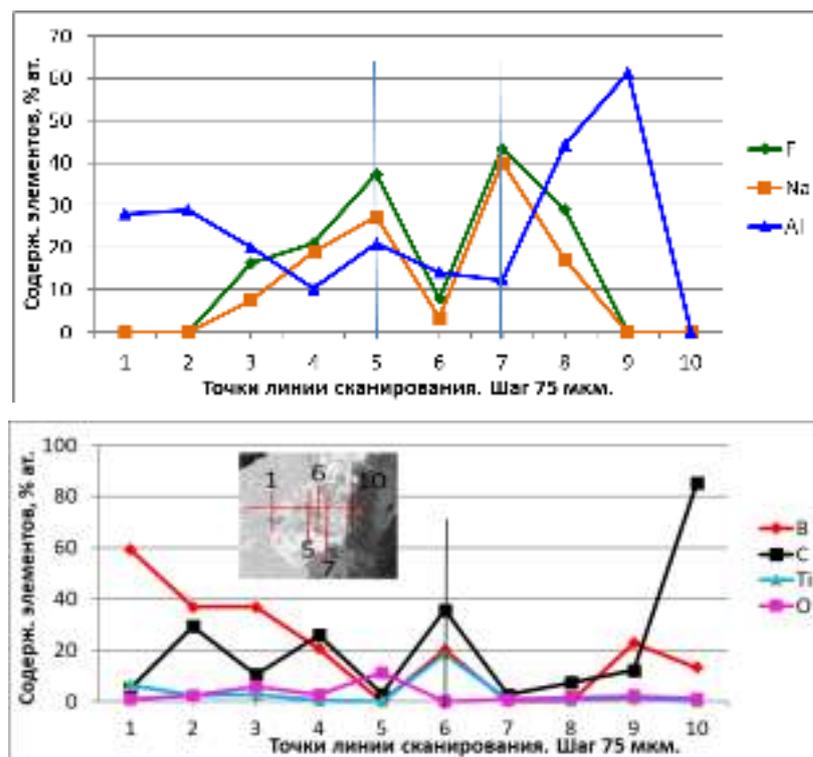


Рисунок 3.132 – Результаты EDS-анализа по верхней линии точечных спектров участка 3 образца УТ6-1 (см. Рисунок 3.128)

Содержание титана 0,5 - 6 ат. % минимальное из всех анализируемых элементов и только в точке 6 количества Ti, B и C имеют максимальное значение (при минимальной пропитке электролитом), что соответствует составу твердого раствора $TiB_{1,1}C_{1,9}$. В остальных анализируемых точках присутствует также кислород. И если обратиться к EDS-картированию участка, обнаруживается совпадение полей титана, бора, алюминия и остаточного углерода.

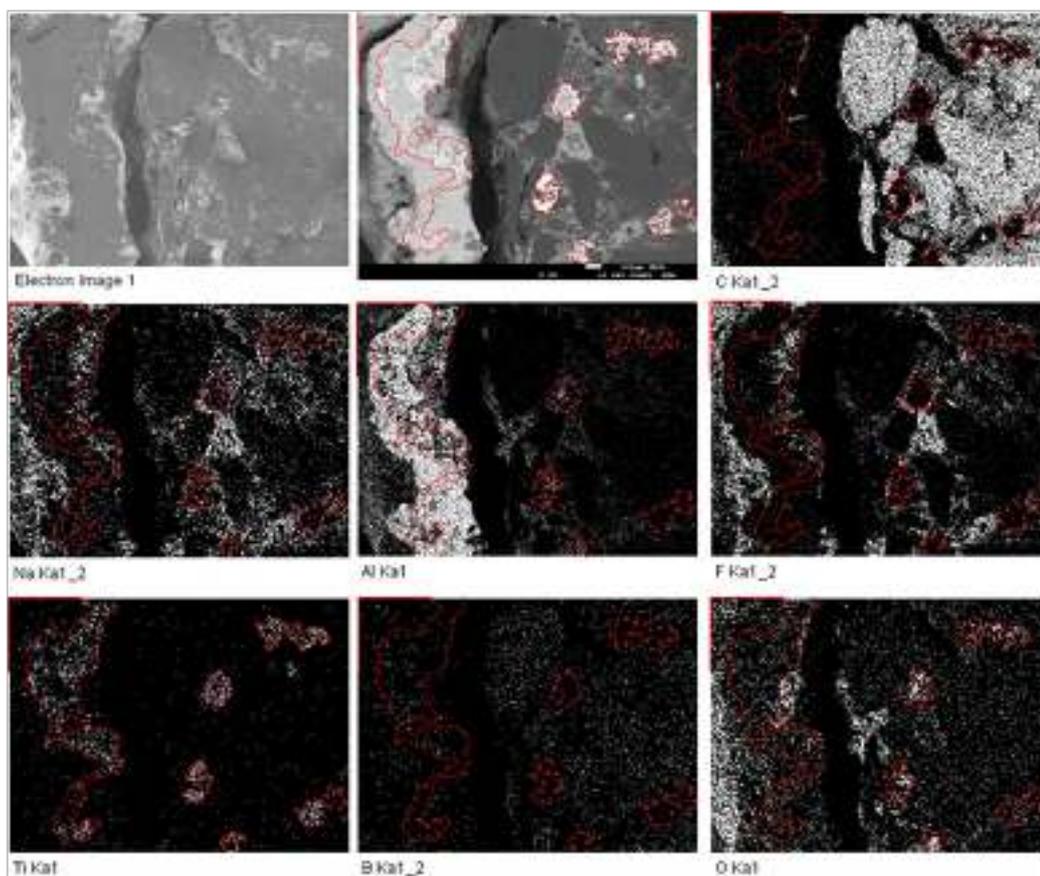


Рисунок 3.133 – EDS-картирование участка 3 образца УТ6-1

И это может свидетельствовать о формировании оксикарборидного слоя титана ($Ti-B-C$), пропитанного алюминием металлическим, что в свою очередь предполагает смачивающие свойства рассматриваемого слоя. Рассмотрим очередность формирования слоев:

- Над слоем алюминия располагается плотный слой электролита из объема расплава.
- Слой алюминия располагается над $Ti-B-C$ слоем и затем впитывается в этот слой.
- Под слоем $Ti-B-C$ концентрируется слой электролита толщиной около 150 мкм, располагающийся по самому краю трещины.

Именно этот слой фильтрата составляющих электролита является причиной отслоения приповерхностного слоя в период быстрого охлаждения катода после извлечения из ячейки (но не во время эксперимента) и связано с различием в КТЛР электролита и углерода (или $Ti-B-C$ слоя) или с обычным морозным разрушением.

И этот отслоившийся слой толщиной 500-1000 мкм был удален с поверхностным слоем электролита для РФА, который обнаружил 49,5 мас. % углерода в форме графита, 1,64 мас. % TiB_2

и 2,70 мас. % Ti_8C_5 , алюминия 8,78 мас. % и большого количества карбида алюминия Al_4C_3 - 4,66 мас. %. Отметим также пропитку электролитом всего рассматриваемого поля углеродного катода по границам зерен, исключая трещину отслоения.

Еще более отчетливо расположение слоев и пропитки тела катода можно наблюдать на участке 4 образца УТ6-1.

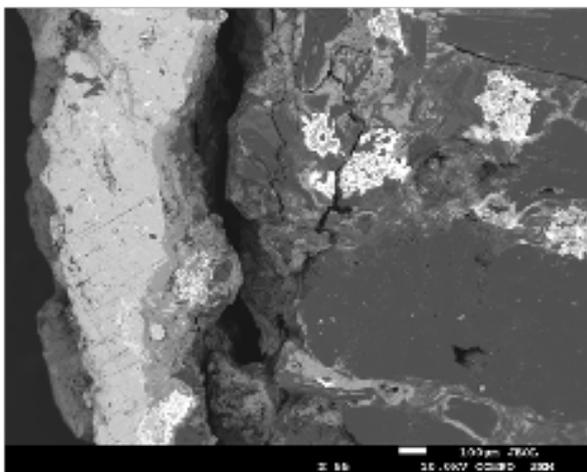


Рисунок 3.134 – Микроструктура участка 4 образца УТ6-1 (x55)

Заметим, что на этом участке произошло не только отслоение 500 мкм приповерхностного слоя, но и «морозная» деструкция в объеме катода по границам углеродного наполнителя, которые заполнены фильтратом электролита.

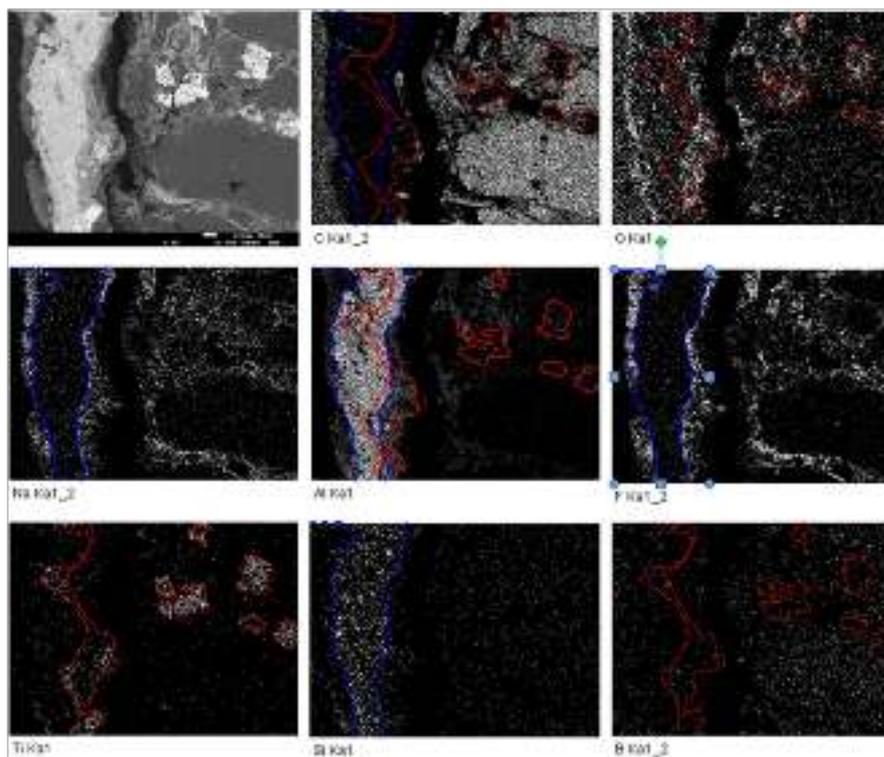


Рисунок 3.135 – EDS-картирование участка 4 образца УТ6-1

EDS-картирование обнаруживает слой алюминия с равномерно распределенным в нем кремнием (синяя линия), который расположен над $Ti-B-C$ слоем (красная линия) и пропитывает

его. Концентрированный слой электролитного фильтрата расположен точно под слоем алюминия и по краю разрыва, а также насыщает объем катода по границам графитовых зерен.

Совокупное рассмотрение SEM-EDS анализа, результатов РФА и представленное выше картирование участка позволяют утверждать, что отслоившийся слой состоит из соединений переменного состава в системе $Ti-B-C$ и пропитан металлическим алюминием и электролитом.

Заметим, что случайно сформированная и зафиксированная быстрым охлаждением картина отслоения и растрескивания тонкого смачиваемого карбоборидтитанового слоя свидетельствует о его непрочности, склонности к шелушению и разрушению. Эти деградационные явления однажды созданного смачиваемого слоя фиксированной толщины будут происходить при изменении температуры поверхности катода, состава электролита и изменении свойств катодных блоков. Эти явления требуют регулярной регенерации такого покрытия в процессе эксплуатации электролизёра. Поэтому главным направлением, которое мы считаем основным и наиболее перспективным, является создание постоянно воспроизводимого смачиваемого покрытия, точнее приповерхностного смачиваемого катодного слоя в теле катода.

После извлечения катода УТ7 из ячейки обнаружено алюминия на образце = 8,4 г, в тигле – 7,2 г. Всего 15,6 граммов. При удалении алюминия с поверхности катода удалялись кусочки углерода. Визуально наблюдались карбид алюминия (желтые вкрапления), а также сиренево-светлый слой на поверхности алюминия и образца.



Рисунок 3.136 – Внешний вид катода УТ7 после эксперимента

РФА не обнаружил TiB_2 , но было установлено наличие TiC в количестве 2,16 % масс. Диборид титана, другие соединения бора и собственно элементарный бор в поверхностном слое отсутствуют.

Для РСМА исследований был отобран и подготовлен образец от боковой поверхности. Обратимся, прежде всего, к EDS-картированию первого из участков приповерхностного слоя, примыкающего к слою алюминия (Рисунок 3.137). Для удобства анализа очертим границы углеродной основы (синяя линия на С карте) и границы консолидации титана (красная линия на Ti карте). Также на углеродной карте формально отметим границы остаточного содержания углерода на участке (зеленая линия на С карте). К этим границам непосредственно примыкает

слой металлического алюминия, не вошедший в участок из-за большого увеличения $\times 200$. Границы титана и углеродной основы скопируем на остальные карты.

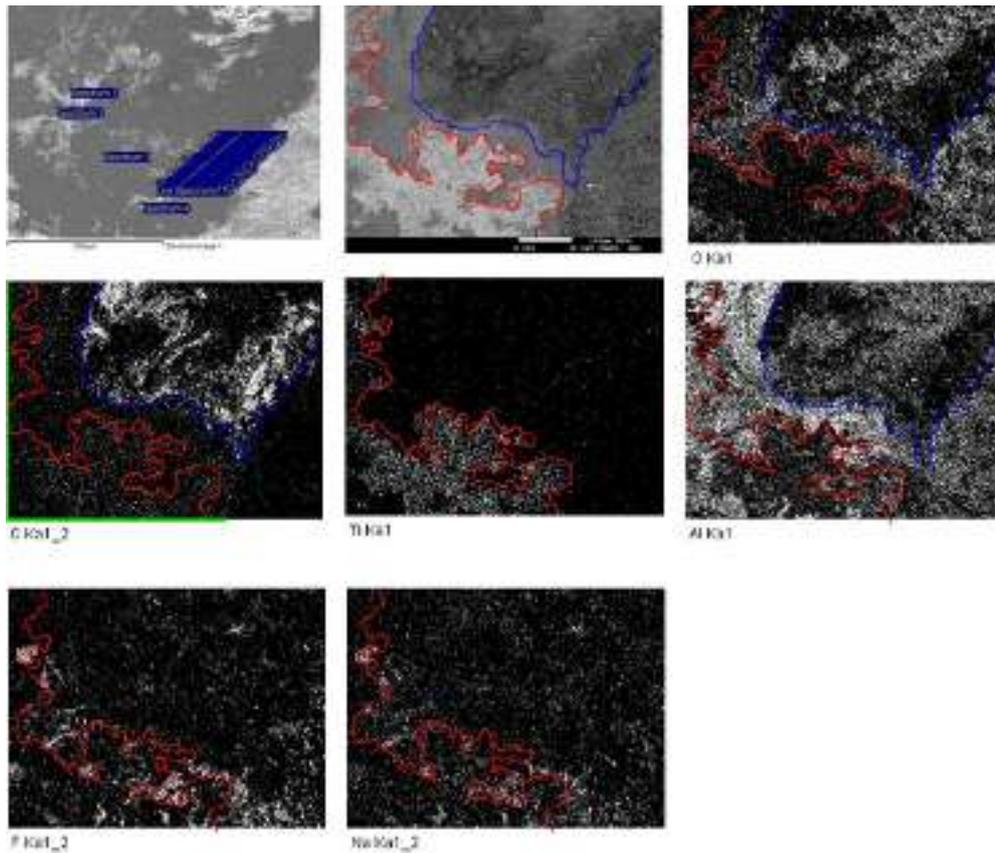
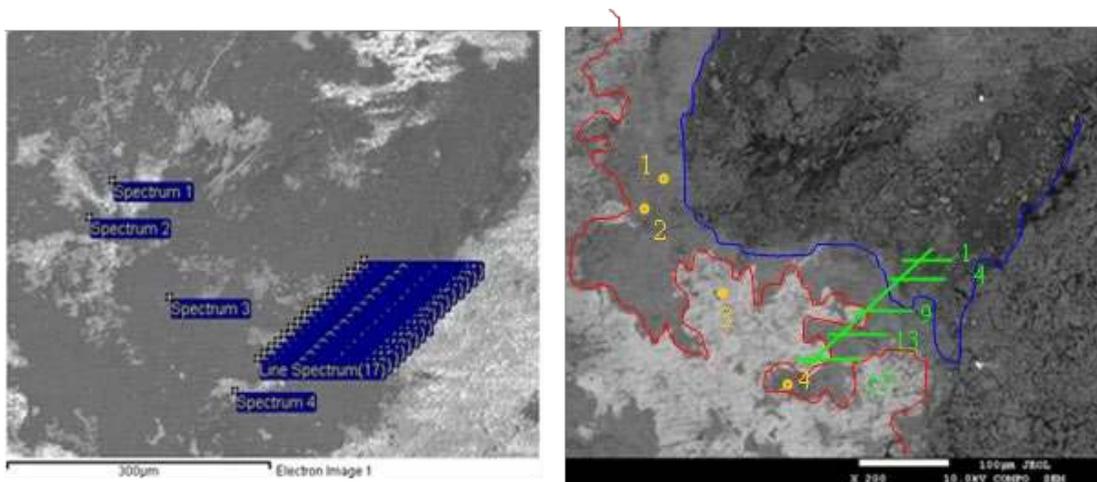


Рисунок 3.137 – EDS-картирование участка 1 образца УТ7 ($\times 200$)

Поле участка пропитано небольшим (малоинтенсивным) количеством электролита, по составу приближенному к NaF . Промежуточный слой 50-80 мкм между полями титана и углеродной основы содержит в основном алюминий, кислород и остаточное количество углерода.

Рассмотрим результаты EDS анализа отдельных точек и спектров точек линии сканирования (Рисунок 3.138).



a)

b)

Рисунок 3.138 – Микроструктура участка 1 образца УТ7 ($\times 200$):

а) во вторичных электронах; б) в обратноотраженных электронах (композиционный контраст)

Прежде всего, обратимся к точечным спектрам 1-4. На Рисунок 3.138 они отмечены в обоих полях микроструктуры во вторичных электронах и композиционном контрасте.

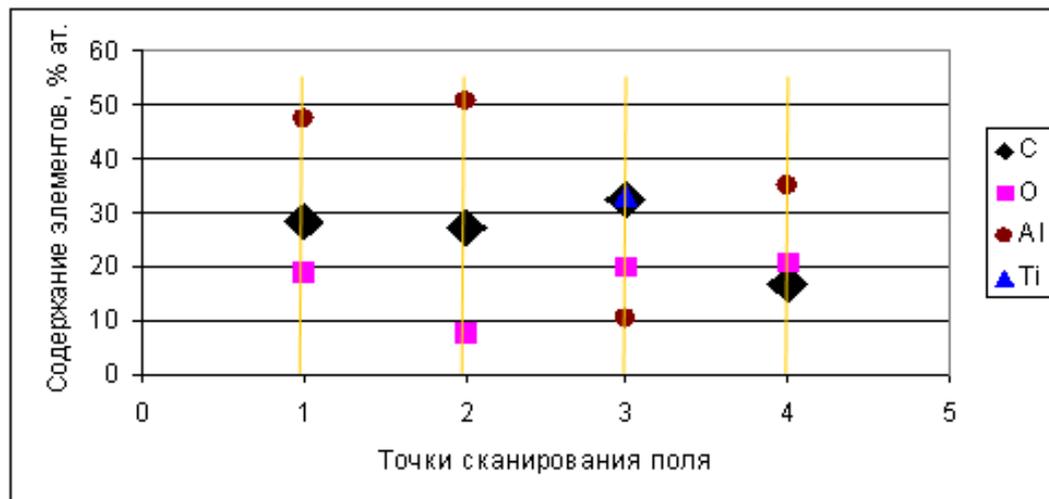


Рисунок 3.139 – Результаты EDS-анализа точечных спектров

Точки 1, 2 и 4 находятся в поле, которое является промежуточным между полями титана и углерода. По соотношению элементов можно предположить, что их состав представлен соединениями в системе $Al - O - C$, представляющих класс оксикарбидов, типа Al_2OC и Al_4O_4C ($n \cdot Al_4C_3 \cdot m \cdot Al_2O_3$). Состав точки 1 соответствует $\frac{1}{3}Al_2O_3 \times \frac{1}{2}Al_4C_3$, точка 2 – примерному составу $\frac{1}{3}Al_2O_3 \times 1,4Al_4C_3$ и точка 4 – $0,4Al_2O_3 \times \frac{1}{3}Al_4C_3$.

Таблица 3.27 – Результаты энергодисперсионного анализа

Spectrum	Химический состав точечных спектров, атомн %						$mAl_2O_3 \times nAl_4C_3$
	C	Ti	O	F	Na	Al	
Spectrum 1	28,30		19,13	3,61	1,55	47,42	$\frac{1}{3}Al_2O_3 \times \frac{1}{2}Al_4C_3$
Spectrum 2	27,10		7,79	9,64	4,71	50,76	$\frac{1}{3}Al_2O_3 \times 1,4Al_4C_3$
Spectrum 3	32,52	33,20	20,23	3,77		10,27	$Al_2O_3, 6,7TiC \times 0,5TiO_2$
Spectrum 4	16,71		20,76	15,81	11,72	35,00	$\frac{2}{5}Al_2O_3 \times \frac{1}{3}Al_4C_3$

Тем же набором элементов можно охарактеризовать и точку 3, расположенную в поле титана. Однако обращает на себя внимание резкое уменьшение количества алюминия и соотношение $Ti : C = 1$, что соответствует карбиду титана TiC . Это соединение, как и карбид алюминия, в больших количествах было обнаружено РФА анализом (табл.). Однако, по данным EDS анализа образование на основе титана соответствует смеси оксида алюминия и оксикарида титана (с преобладающим TiC).

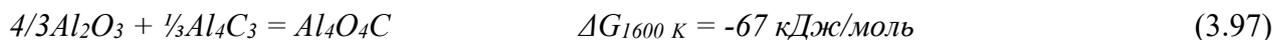
Визуальным подтверждением присутствия перечисленных соединений могут служить наблюдения за состоянием поверхности раздела между алюминием и углеродом.



Рисунок 3.140 – Вид образца УТ7 перед отделением алюминия от углеродного катода

При попытке отделения алюминия от катода для отбора пробы поверхности на РФА происходило фрагментарное отделение кусочков углерода вместе с алюминиевым слоем. Это означает, что между этими кусочками углерода и алюминием хорошая адгезия, объяснением которой может служить присутствие TiC . Контактная поверхность алюминия и углеродного катода имела перламутровый сиренево-светлый цвет. Такой цвет соединений

Al_2OC и Al_4O_4C наблюдал Филоненко при изучении возможности их синтеза и параметров решетки [369].



Подтверждением полученных данных анализа в точечных спектрах служат результаты сканирования по линейному спектру, проходящему последовательно через углеродное, промежуточное и титановое поля (см. Рисунок 3.138). Результаты анализа представлены на Рисунок 3.141.

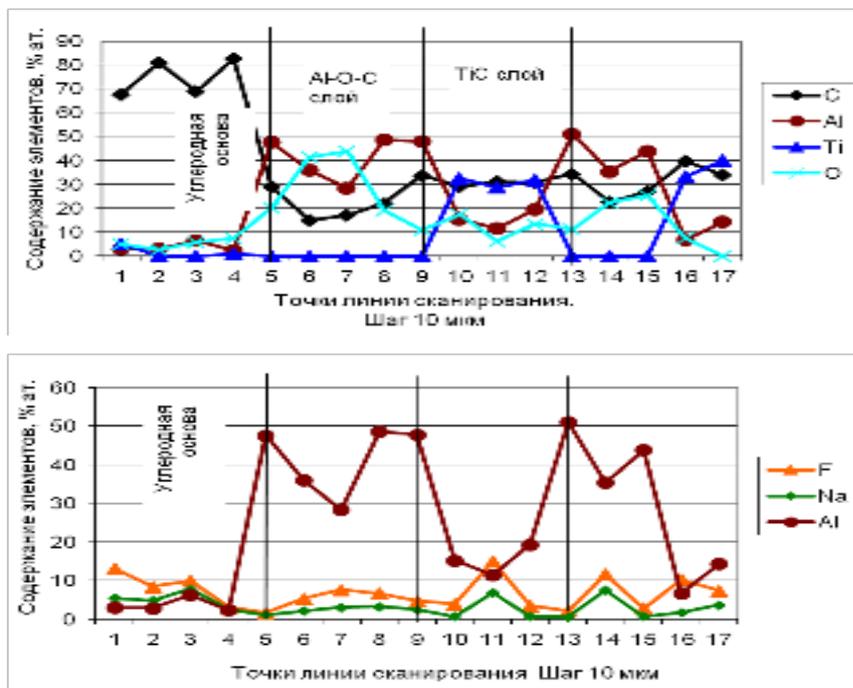


Рисунок 3.141 – Результаты EDS-анализа по линии точечных спектров

Как отмечалось ранее, все поле участка пропитано небольшими количествами составляющих электролита: углеродная основа составом, приближенным к криолиту, оксикарбидные слои – в основном натрием фтористым. После прохождения углеродного поля (точка 4) в область промежуточного между 4 и 9 точками резко уменьшается количество С и увеличивается содержание Al и О. В точках 6 и 7 соотношение Al/O/C не позволяет представить соединение в тройной системе, но соответствует карбиду алюминия $Al_4C_{1,7}$ и $Al_4C_{2,4}$ соответственно. А в точках 5, 8 и 9 соединения в тройной системе можно представить как $\frac{1}{3}Al_2O_3 \times \frac{1}{2}Al_4C_3$, $\frac{1}{3}Al_2O_3 \times 0,4Al_4C_3$ и $\frac{1}{3}Al_2O_3 \times Al_4C_3$ соответственно. Поэтому назовем этот промежуточный слой, толщиной около 50 мкм, оксикарбидным (Al-O-C слой). Титан в этом слое отсутствует, но его содержание резко увеличивается и также резко уменьшается при прохождении титановой области микроструктуры (точки 10-12 и 16, 17). Сейчас мы можем назвать его TiC полем. И по данным EDS-картирования это поле распространяется на 100-250 мкм. Заметим также, что в его составе присутствуют составляющие электролита.

Таблица 3.28 – Результаты энергодисперсионного анализа

Line Spectrum	Химический состав линейных спектров, атомн %							$mAl_2O_3 \times nAl_4C_3$
	C	Ti	O	F	Na	Al	Si	
1.	67,65	5,17	5,14	13,16	5,54	3,06	0,28	Углеродная основа
2.	81,01		2,72	8,46	4,88	2,93		Углеродная основа
3.	68,84		5,77	10,00	7,84	6,30	0,87	Углеродная основа
4.	82,65	0,83	7,57	3,10	2,51	2,41	0,92	Углеродная основа
5.	29,03		20,03	1,69	1,21	47,66	0,37	$\frac{1}{3}Al_2O_3 \times \frac{1}{2}Al_4C_3$
6.	15,08		41,31	5,41	2,17	36,04		$Al_4C_{1,7}$
7.	17,04		43,75	7,70	3,11	28,41		$Al_4C_{2,4}$
8.	22,05		19,19	6,75	3,37	48,63		$\frac{1}{3}Al_2O_3 \times 0,4Al_4C_3$
9.	33,72		10,84	4,80	2,48	47,83	0,32	$\frac{1}{3}Al_2O_3 \times Al_4C_3$
10.	29,15	32,42	17,53	4,00	0,78	15,26	0,85	TiC _{0,9}
11.	31,20	28,71	6,20	14,99	6,99	11,51	0,40	TiC _{1,1}
12.	30,88	31,95	13,45	3,55	0,74	19,43		TiC _{0,964}
13.	34,39		11,29	2,18	0,68	51,11	0,35	$\frac{1}{3}Al_2O_3 \times Al_4C_3$
14.	22,65		22,39	11,66	7,55	35,44	0,31	$\frac{1}{3}Al_2O_3 \times 0,33Al_4C_3$
15.	27,15		25,30	2,83	0,81	43,90		$\frac{1}{3}Al_2O_3 \times 0,34Al_4C_3$
16.	39,86	33,29	7,50	10,24	1,75	6,71	0,64	TiC _{1,2}
17.	33,82	40,01		7,44	3,72	14,41	0,60	TiC _{0,845}

Аналогичные результаты по структуре приповерхностного слоя получены на соседнем участке 3 боковой поверхности катода УТ7Б-3. Для определения областей распространения различных соединений определили границы алюминия (красным), электролита (желтым) и кислорода (синим). Кроме того, в нижнем левом углу присутствуют небольшие области титана (зеленым). Таким образом, в данном случае имеем уникальную трехслойную структуру приповерхностного слоя катода алюминий-электролит-оксикарбида, углеродное тело и локальные участки титана. Причем области титана совпадают только с участками остаточного углерода, что позволяет предполагать образование локальных участков карбида титана.

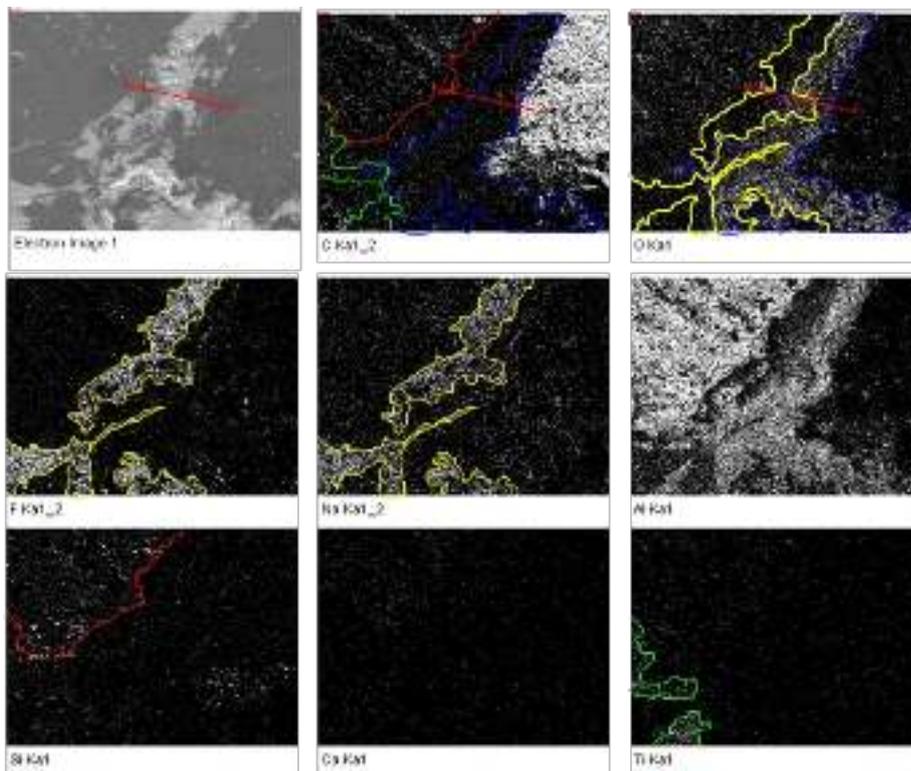


Рисунок 3.142 – EDS-картирование участка 3 образца УТ7 (x200)

По линии линейных спектров (отмечена красной линией) последовательно переходим из области алюминия в слой электролита, оксикарбидный слой и углеродную основу.

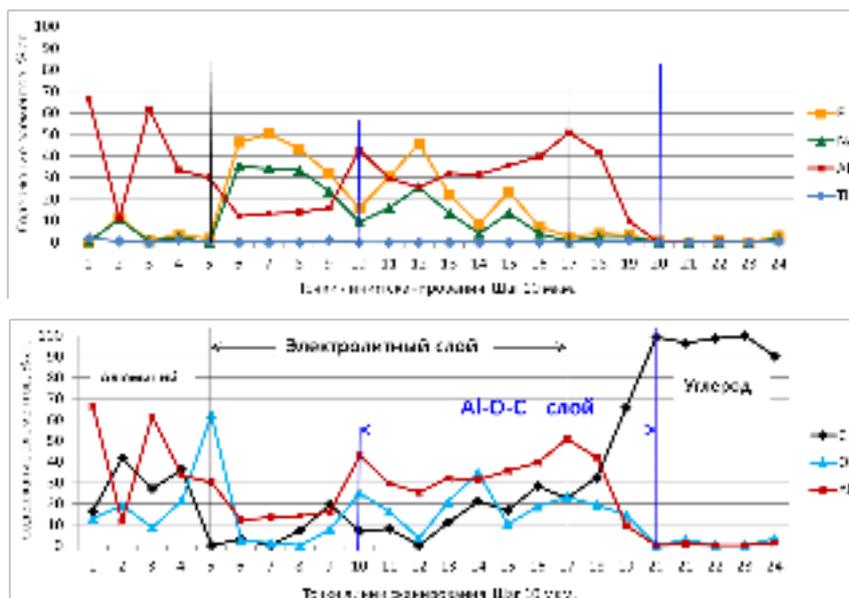
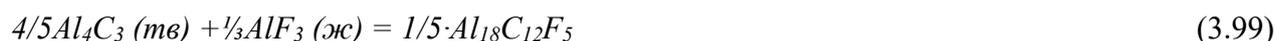


Рисунок 3.143 – Результаты EDS-анализа по линии точечных спектров

Причем область от 10 до 17 точек является областью перекрытия электролитного и оксикарибидного слоев. В этом слое толщиной около 70 мкм, помимо оксикарибидов алюминия (см. таблицу ниже), по соотношению элементов в точке 14 присутствует соединение $1/5 \cdot Al_{18}C_{12}F_5 = 1/3 AlF_3 \times 4/5 Al_4C_3$. Это соединение, вероятно, является продуктом растворения карбида или оксикарибида алюминия по реакции



Этот результат согласуется с Dewing [344], которые предложили растворение Al_4C_3 в криолитовых расплавах в форме Al_2CF_2 , согласно следующей реакции:



Таблица 3.29 – Результаты энергодисперсионного анализа

Line Spectrum	Химический состав линейных спектров, атомн. %								$mAl_2O_3 \times nAl_4C_3$
	C	Ti	O	F	Na	Al	Si	Ca	
Line Spectrum(1)	16,58	1,94	12,84		0,63	66,36	1,65		$1/3 Al_2O_3 \times 0,43 Al_4C_3$
Line Spectrum(2)	41,53	0,48	19,30	11,51	10,66	11,25	2,15	2,75	
Line Spectrum(3)	27,05		8,64	0,92	0,57	61,78	1,05		
Line Spectrum(4)	36,22	0,97	21,35	3,78	2,37	33,44	1,64	0,23	
Line Spectrum(5)		0,40	62,39	1,56		30,00	0,43		
Line Spectrum(6)	3,05		2,14	46,41	35,29	12,21		0,54	Электролит
Line Spectrum(7)			1,36	50,06	34,27	13,42		0,91	Электролит
Line Spectrum(8)	7,39			43,48	33,46	13,94	0,78	0,96	Электролит
Line Spectrum(9)	19,41	0,66	7,69	31,88	23,61	16,03	0,40	0,33	Электролит
Line Spectrum(10)	6,83		25,07	15,94	9,33	42,83			Электролит
Line Spectrum(11)	7,92		16,11	30,35	16,06	29,55			Электролит
Line Spectrum(12)			3,43	45,74	25,46	25,36			Электролит
Line Spectrum(13)	11,10		20,89	22,32	13,60	32,09			$0,63 Al_2O_3 \times 1/2 Al_4C_3$
Line Spectrum(14)	21,05		34,60	8,67	3,94	31,44	0,31		$1/3 AlF_3 \times 4/5 Al_4C_3$
Line Spectrum(15)	16,91		10,11	23,47	13,44	35,62		0,44	$1/3 Al_2O_3 \times 0,58 Al_4C_3$
Line Spectrum(16)	28,39		18,55	7,35	4,10	39,63	1,70	0,28	$1/3 Al_2O_3 \times 0,5 Al_4C_3$
Line Spectrum(17)	22,51		23,28	2,71	0,63	50,87			$3 \cdot Al_2OC$
Line Spectrum(18)	32,43		19,13	4,10	2,38	41,95			$1/3 Al_2O_3 \times 0,56 Al_4C_3$
Line Spectrum(19)	65,89	0,99	14,57	3,03	2,27	9,62	3,42	0,21	Al_2O_3

Line Spectrum(20)	99,17			0,57	0,25				
Line Spectrum(21)	96,60		2,74			0,66			
Line Spectrum(22)	98,69			0,68	0,28	0,22	0,13		
Line Spectrum(23)	100,00								
Line Spectrum(24)	90,24	0,47	3,40	2,85	1,59	1,21	0,24		

Таким образом, на основании данных РФА и SEM-EDS методов анализа можем заключить, что приповерхностный слой углеродтитанового катода сформировал локализованные участки концентрированного содержания карбидов и оксикарбидов алюминия, и карбидов титана. Именно прерывистое (не сплошное) распространение смачивающей основы, в данном случае TiC , не может обеспечить надежную адгезию алюминия к поверхности катода.

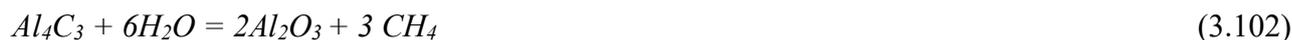
Подтверждением сказанному приведем результаты визуальных наблюдений за разрушением образца УТ7 в течение длительной выдержки на воздухе. Чтобы рассмотреть некоторые особенности приповерхностного слоя, намеренно увеличим размеры фотографий.



Рисунок 3.144 – Вид фрагментов образца УТ7 непосредственно после опыта (вид А) и через 14 суток (вид В) выдержки на воздухе

В приповерхностном слое на виде А можно отчетливо наблюдать желтые вкрапления карбида алюминия – начало разложения карбида алюминия.

Во влажной атмосфере воздуха проходит гидролиз карбида алюминия с образованием глинозема:



Образование глинозема по уравнениям (3.101) и (3.102) приводит к ускорению разрушения катодного образца. Именно этот процесс является причиной отслоения алюминиевого слоя точно по поверхности раздела алюминий-катод. Наличие локализованных не сплошных участков карбида титана TiC не может удержать отрыв алюминиевого слоя от катодной основы.

Для УТ8 в первые 16 часов процесс связан с совместным разрядом ионов алюминия $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$ и бора $B^{3+} + 3e \rightarrow B$ при напряжении 3,020 – 3,030 В. Интенсивное восстановление

алюминия со старта эксперимента значительно сократило длительность разряда бора непосредственно на углеродной поверхности и доступ электролита к катоду. В результате РФА не обнаружил TiB_2 , но было установлено наличие TiC в количестве 3,09 % масс. Следствием тому – слабая сцепляемость алюминия с катодом в условиях нестабильного процесса электролиза, присутствие участков с неровной поверхностью металла и свободных от алюминия.

Для РСМА исследований были отобраны и подготовлены образец от боковой (УТ8-Б) и образец от торцевой (УТ8-Т) поверхностей.

В глубине приповерхностной зоны катода на участке 3 образца УТ8-Б SEM-EDS анализ в отдельных точках обнаруживает бориды и карбиды титана.

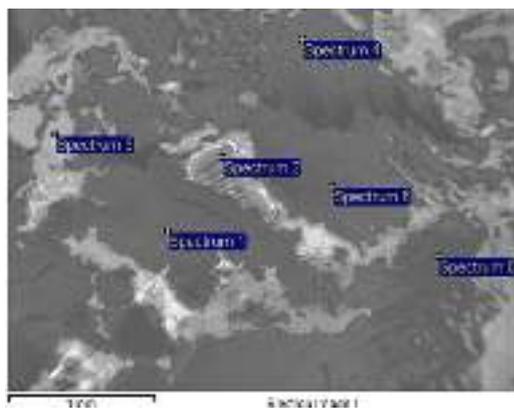


Рисунок 3.145 – Микроструктура участка 3 образца УТ8-Б во вторичных электронах (x35)

Точки 1 и 2 с большей вероятностью обнаруживают карбиды титана состава в интервале $TiC_{0,88} - TiC_{0,98}$.

Таблица 3.30 – Результаты энергодисперсионного анализа

Spectrum	Химический состав точечных спектров, атомн. %							Соединения	
	B	Ti	C	O	F	Na	Al		$mAl_2O_3 \times nAl_4C_3$
Spectrum 1		31.12	30.65	9.61	8.40	2.51	17.70	$TiC_{0,98}$	
Spectrum 2		34.08	30.14	15.06	4.31	1.15	15.26	$TiC_{0,88}$	
Spectrum 3			4.15	5.29	56.16	19.81	14.02	$\frac{1}{3}Na_{4,2}Al_3F_{12}$	
Spectrum 4		0.41	93.59	2.61	1.58	0.83	0.99	Углерод	
Spectrum 5	38.60	13.26	11.50	13.40	1.80	0.71	20.27	TiB_2	$\frac{2}{5}Al_2O_3 \times \frac{1}{3}Al_4C_3$
Spectrum 6			96.62	2.44	0.42	0.21	0.31	Углерод	

Границы зерен заполнены электролитом по составу приближенному к хиолиту (точка 3).

На подобном участке 6 образца УТ8-Б SEM-EDS анализ обнаруживает области карбида титана по границам крупных зерен графита. Сразу отметим, что бор на этом участке не обнаружен.

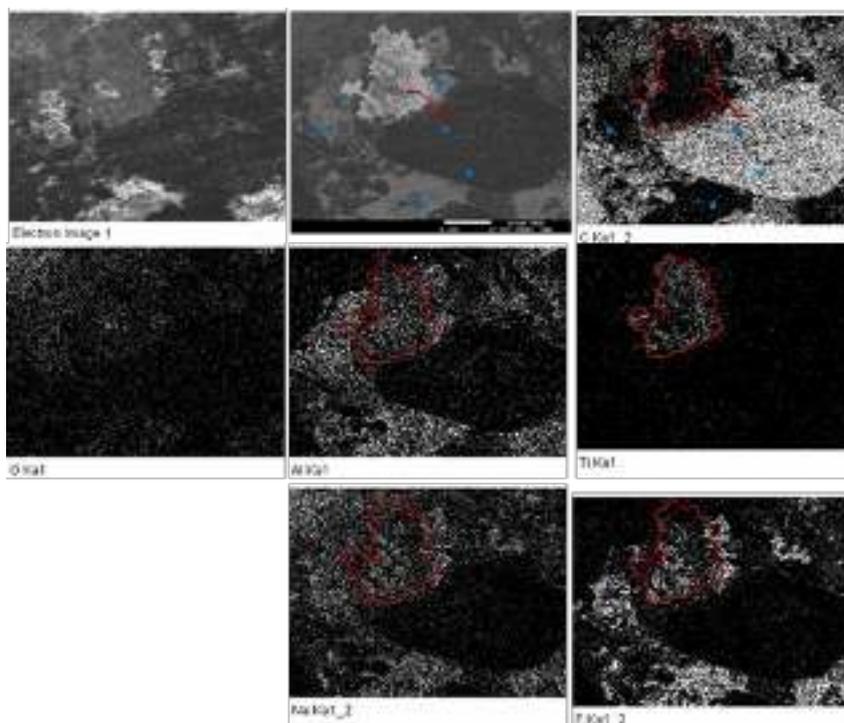


Рисунок 3.146 – EDS-картирование участка 6 образца УТ8-Б (x200)

На Рисунок 3.146 можно наблюдать отдельную область титана 150x200 мкм, примыкающую к зерну графита, пропитка которого фторсолями незначительна или отсутствует. Наоборот, область титана, на которую наложены поля кислорода и остаточное поле углерода, подвержена интенсивной пропитке электролитом. Это означает, что титан присутствует не индивидуально в виде металла, но в соединениях с О и С.

Уточнить состав фаз можно по результатам SEM-EDS сканирования по линии из области титана в область графита. Для наглядности линия сканирования с указанием характерных точек скопирована на фотографию в композиционном контрасте.

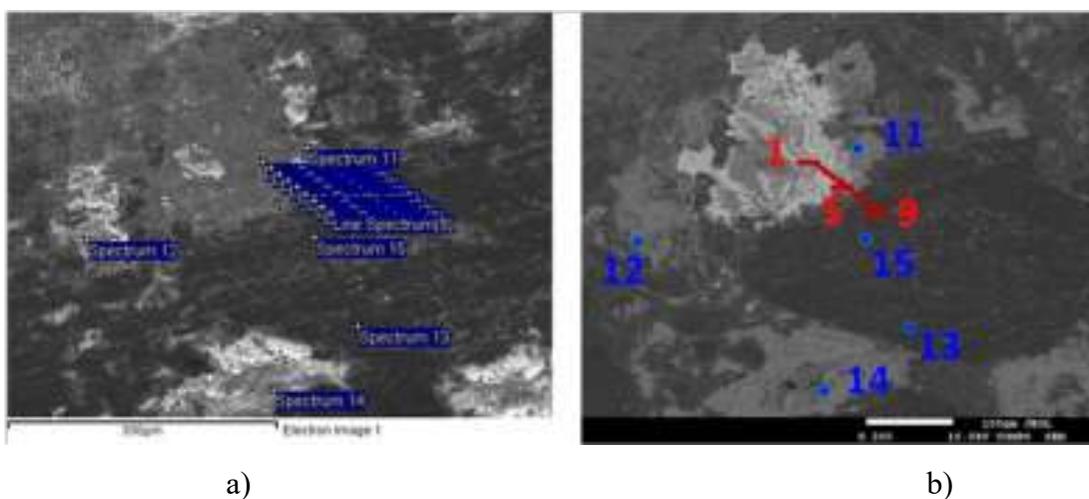


Рисунок 3.147 – Микроструктура участка 6 образца УТ8-Б (x200):
а) во вторичных электронах; б) в обратноотраженных электронах

Общий элементный и фазовый состав нагляднее предварительно оценить в графическом виде.

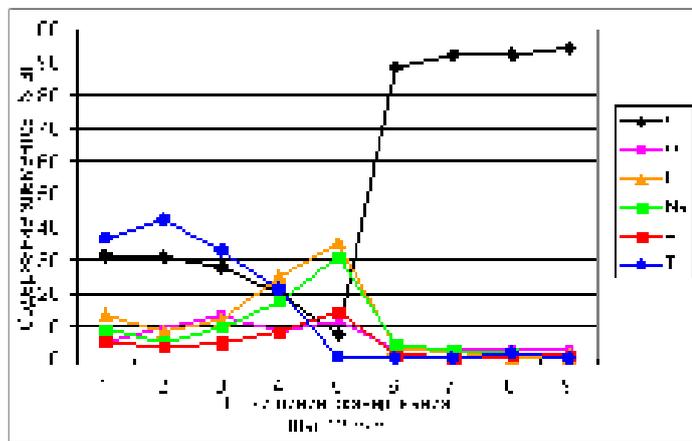


Рисунок 3.148 – Результаты EDS-анализа участка 6 УТ8-Б по линии точечных спектров

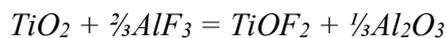
Титан в своей области (от точки 1 до точки 3) находится в соотношении с углеродом и кислородом, указывающем на возможное присутствие соединений в системе $Ti-C-O$ с преобладанием карбидной фазы. Ближе к границе раздела с графитовым зерном (точка 4) соотношение $Ti : C = 1$, означающем наличие TiC . Заметим, что максимальная пропитка NaF концентрируется между карбидтитановой и графитовой фазами.

С учетом данных графического анализа расчеты дают более точную оценку состава фаз при переходе из титановой в графитовую области (Таблица 3.31). Прежде всего, область титана представлена преимущественно карбидной фазой TiC с различным содержанием в ней кислорода, который в растворе соединяется с титаном от TiO до TiO_2 . Ближе к границе фазовых областей титан представлен преимущественно карбидом титана, т.е. в приграничной зоне окисленного титанового зерна углерод практически полностью вытесняет кислород.

Таблица 3.31 – Результаты энергодисперсионного анализа участка 6 образца УТ8-Б

Spectrum	Химический состав линейного и точечных спектров, % ат.						
	C	Ti	O	F	Na	Al	
Line Spectrum (1)	31,29	36,19	4,82	13,25	9,11	5,34	$6,6TiC \times \frac{1}{2}TiO_2$
Line Spectrum (2)	31,03	42,26	9,68	8,37	5,16	3,50	$3,3TiC \times TiO$
Line Spectrum (3)	27,70	32,49	13,23	12,18	9,37	5,03	$2,1TiC \times \frac{1}{2}TiO_2$
Line Spectrum (4)	19,92	21,27	8,44	24,73	17,52	8,13	$TiC_{0,93}$
Line Spectrum (5)	7,28	0,51	11,48	35,01	31,19	14,53	Электролит
Line Spectrum (6)	88,23		2,82	3,15	4,48	1,32	Углерод
Line Spectrum (7)	92,04		3,13	2,01	2,37	0,46	Углерод
Line Spectrum (8)	91,99	1,68	3,38	0,53	1,74	0,68	Углерод
Line Spectrum (9)	94,40		3,14	0,65	0,99	0,83	Углерод
Spectrum 11	2,91		21,90	29,61	24,67	20,46	Электролит
Spectrum 12	28,58	2,94	20,42	17,40	6,44	24,21	
Spectrum 13	92,58	0,65	3,38	1,37	0,67	1,26	Углерод
Spectrum 14	43,93	0,23		28,74	20,14	6,72	$Na_3AlF_{4,2}$
Spectrum 15	93,09		2,26	2,53	1,62	0,50	Углерод

Примечательным, как и в образце УТ2-4, является присутствие электролитной прослойки толщиной около 20 мкм между карбидтитановой и графитовой фазами, в которой содержится растворенный титан в количестве 0,51 ат. % (Line Spectrum 5).



В течение всего эксперимента УТ9 происходил совместный разряд ионов алюминия $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$ и бора $B^{3+} + 3e \rightarrow B$. На начальной 9-ти часовой стадии эти процессы происходили непосредственно на катодной поверхности. В результате этих процессов подготовлены условия для взаимодействия $Ti + 2B = TiB_2$ и создания смачиваемой алюминием катодной поверхности, на которой стал образовываться слой алюминия. После появления слоя алюминия на катоде бор восстанавливался и растворялся в этом слое.

В поверхностном слое катода УТ9 методом РФА обнаружено только 1,53 мас.% карбида титана TiC . Отсутствие TiB_2 связано, по-видимому, с удалением верхнего углеродного слоя при механическом отделении алюминия от катода.

Для РСМА исследований были отобраны и подготовлены образец от боковой (УТ9-Б) и образец от торцевой (УТ9-Т) поверхностей (Рисунок 3.149).

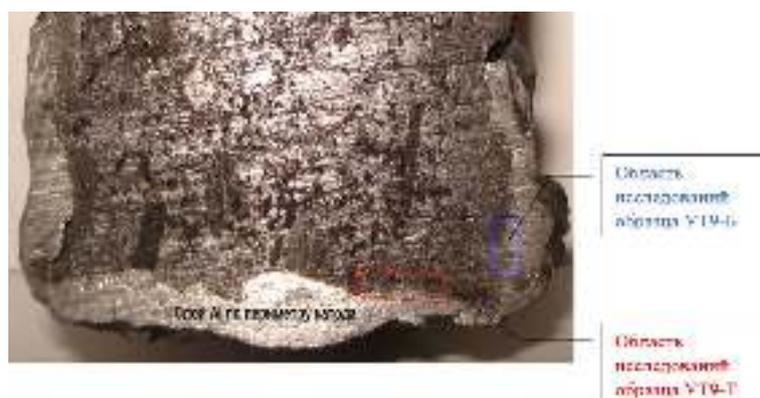


Рисунок 3.149 – Поперечный разрез образца УТ9

На каждом из образцов (шлифов) исследовались по несколько участков на границе алюминий – углерод. Здесь мы представим только некоторые из них.

Образец УТ9-Б участок 8. На данном участке присутствие смачиваемого покрытия прослеживается отчетливей с дополнительными деталями присутствия фаз. В этой связи, для полного восприятия, приведем результаты энергодисперсионного анализа и фотографирования участка микроструктуры во вторичных и обратноотраженных электронах.

Визуально можно различить области различной контрастности (Рисунок 3.150). А по результатам ЭДС анализа фиксируется совместное присутствие титана, бора и углерода между 5 и 9 точками линии сканирования. Это свидетельствует о присутствии соединений в системах $Ti - B$ или точнее $Ti - B - C$, поскольку бориды находятся в приповерхностном углеродном слое.

Причем, между слоем Al и слоем Ti-B-C какие-либо другие включения и фазы отсутствуют, что свидетельствует о полной смачиваемости катодной поверхности алюминием. В точках 5, 6 и 7 соотношение В : Ti равно соответственно 7,3; 6,4 и 10,0.

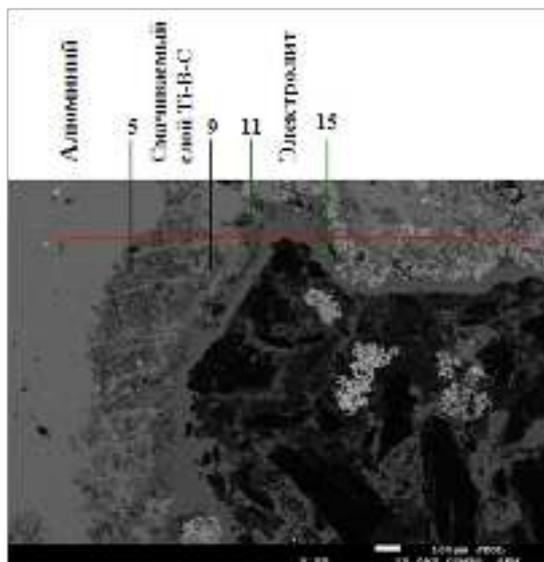


Рисунок 3.150 – Микроструктура участка 8 образца УТ9-Б на участке катод-электролит (x55)

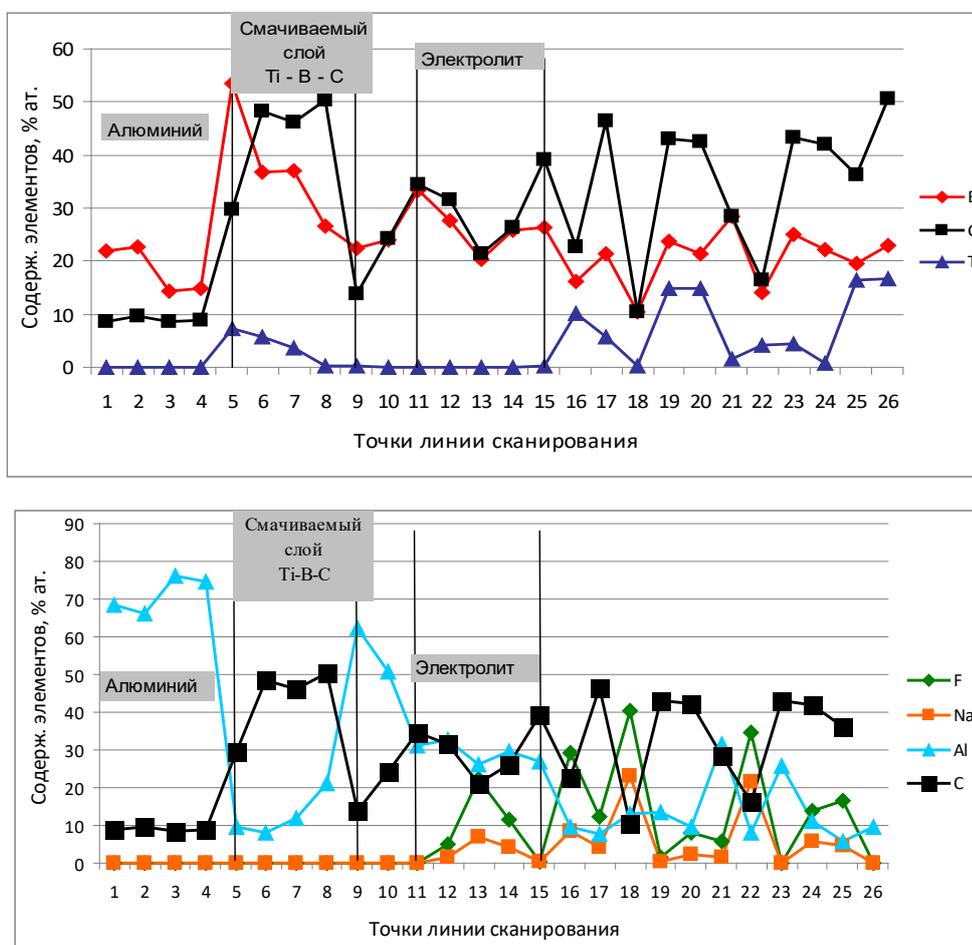


Рисунок 3.151 – Результаты энергодисперсионного анализа по линии точечных спектров Шаг сканирования 75 мкм (см. Рисунок 3.150)

Чтобы идентифицировать наблюдаемые области по всему участку с большей точностью, рассмотрим результаты поэлементного картирования данного участка. Прежде всего, с привлечением данных Рисунок 3.151 и Рисунок 3.152, отметим, что присутствие углерода на своей карте состоит из двух фронтов-контуров, ограниченных двумя синими линиями. Внешний контур (слева) ограничивает начальную до электролизного эксперимента поверхность катода. Внутренний контур (справа) включает в себя углеродный массив с высокой интенсивностью, сформировавшийся в течение эксперимента и подвержен только пропитке компонентами электролита. Между внешним и внутренним контурами зафиксированный углерод с малой интенсивностью и в общем количестве около 50 ат. % содержится в составе соединений с титаном, бором и алюминием.

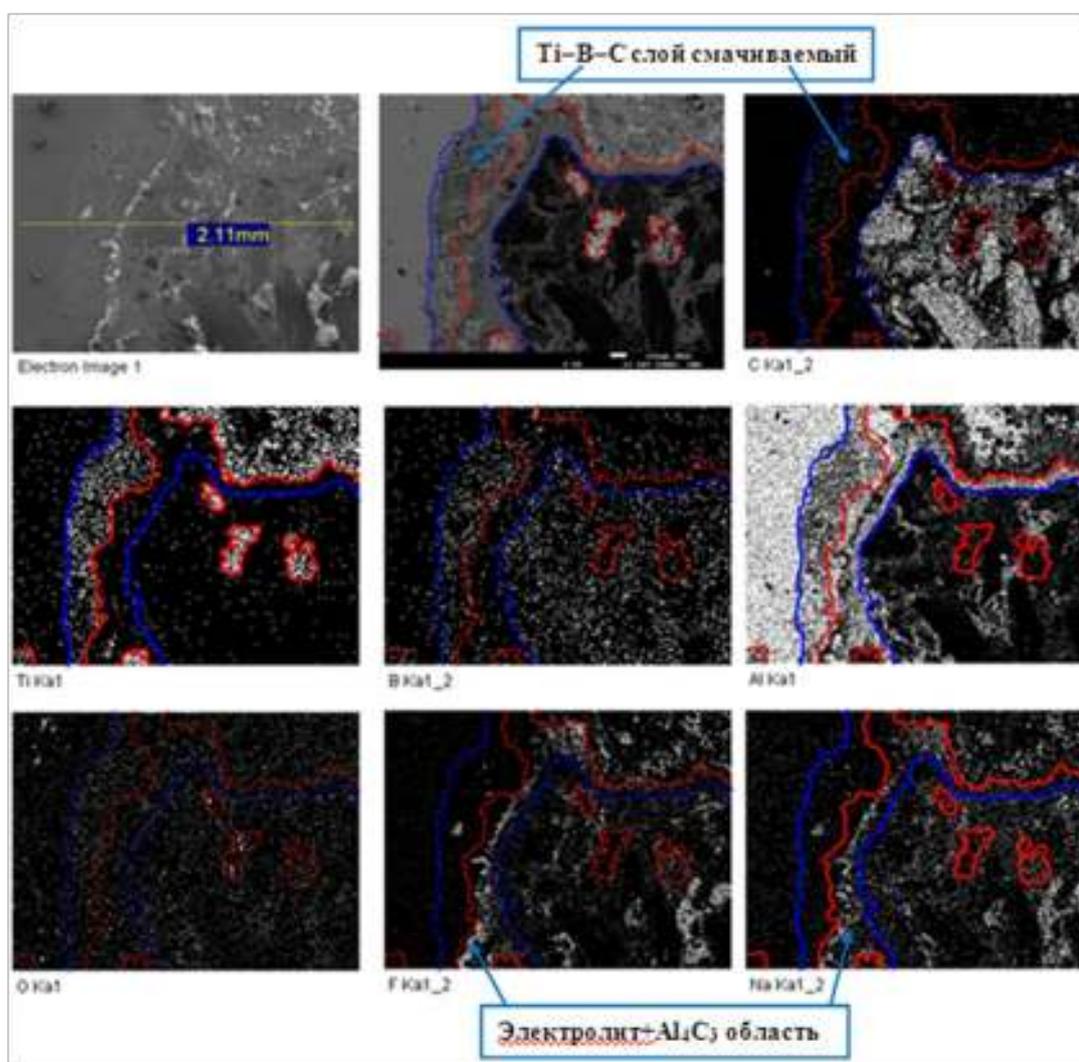


Рисунок 3.152 – EDS-картирование участка 8 образца УТ9-Б

Замечательной является ярко выраженная область совместного присутствия титана, бора и остаточного углерода (между синей линией внешнего контура и красной линией). С привлечением данных Рисунок 3.151 можно утверждать, что эта область между красной и синей линиями

является приповерхностным $100 \div 500$ мкм слоем смачиваемых соединений состава тройной системы $Ti - B - C$. Состав твердого раствора в точках 5 и 6 соответствует $TiB_{7,3}C_{4,1}$ и $TiB_{6,4}C_{8,4}$.

Отсутствие электролитного фильтрата в приповерхностном смачиваемом слое объясняется, по-видимому, капиллярными силами давления, под воздействием которых алюминий проникает в поры слоя $Ti-B-C$ и вытесняет электролит. И это можно расценивать как демонстрацию силы адгезионного взаимодействия слоя алюминия и приповерхностного карбоборидного слоя.

Электролитная область толщиной 100-200 мкм находится между основным углеродным массивом и смачиваемым слоем $Ti-B-C$. Участок линии сканирования между 11 и 15 точками скопирован на карте алюминия и позволяет определить приближенный состав этого слоя (Рисунок 3.153).

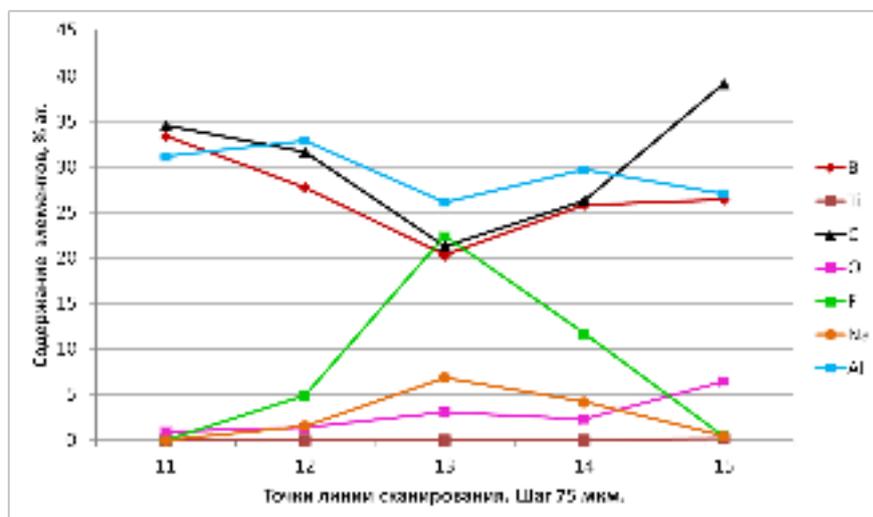


Рисунок 3.153 – Результаты EDS-анализа по линии спектров между точками 11 и 15

Точки 12, 13 и 14 обнаруживают состав, приближенный к карбиду алюминия, который можно представить как $Al_{3,1}C_3$, $Al_{3,7}C_3$ и $Al_{3,4}C_3$ соответственно. Центральная часть карбидного слоя пропитана электролитом по составу приближенным к криолиту.

Таким образом, SEM-EDS анализ обнаруживает поверхностный 500 мкм слой карбоборидов титана с удовлетворительными смачивающими свойствами по отношению к алюминию. Под смачиваемым слоем в течение 42 часового эксперимента формируется 100-200 мкм слой карбидов алюминия и, вероятно, продуктов растворения карбида алюминия. На возможное формирование этого слоя указывал Welch [346]. Он рассматривал этот процесс как гальваническую коррозию при контакте фильтрата электролита одновременно с углеродом подины и с покрытием.

При существовании градиента катодного потенциала в слое фильтрата образование Al_4C_3 интенсифицируется по термодинамическим соображениям развития реакции коррозии покрытия, соприкасающегося с электролитом. При наличии смачиваемого алюминием катодного покрытия

на нижней его поверхности будем иметь анодный потенциал. При этом в условиях сосуществования алюминия и углерода, мы имеем



$12 e^- + 3C \rightarrow 3C^{4-}$ в углеродной поверхности под покрытием, с последующей реакцией здесь в электролитной фазе $4Al^{3+} + 3C^{4-} \rightarrow Al_4C_3$ (твёрд.).

Рост слоя этого соединения может привести к отслоению покрытия и его разрушению.

Образец УТ9-Т участок 1. В ожидании анализа углеродный образец разрушился, поэтому РСМА подвергались не граница (линия) перехода между алюминием и углеродом в поперечном сечении, а участки полностью сохранившейся поверхности этой границы с обратной недоступной ранее стороны.

На Рисунок 3.154 представлено изображение участка 1 с указанием отдельных точек, в которых проводился анализ.

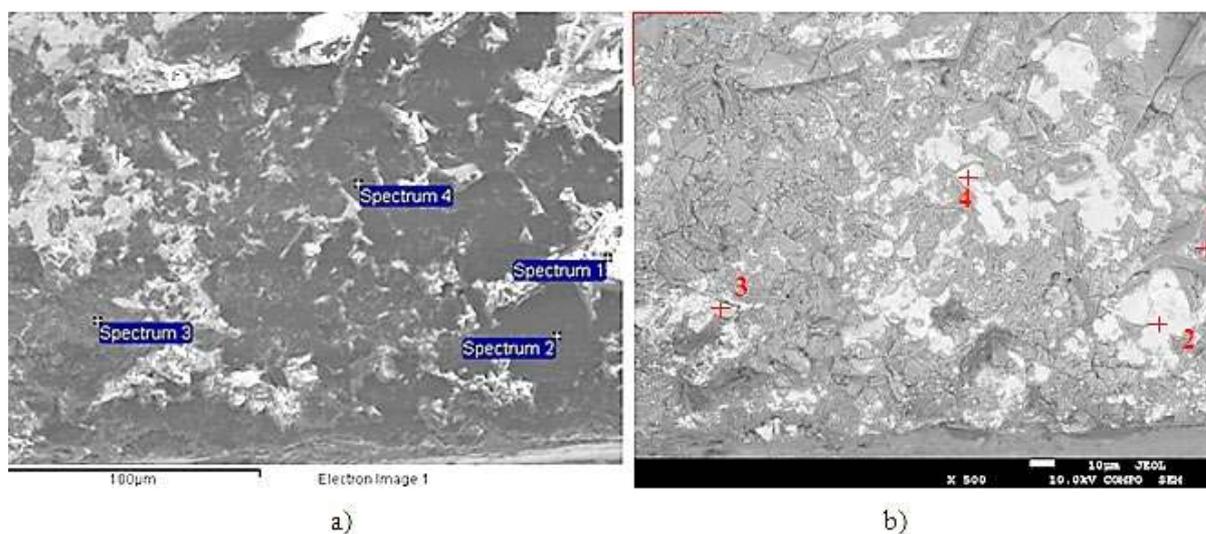


Рисунок 3.154 – Микроструктура участка 1 образца УТ9-Т вид с обратной стороны (x500): а) во вторичных электронах; б) в обратноотраженных электронах

Исследуемое поле предварительно очищалось механическим способом и с помощью алмазных суспензий. Но полная (грубая) очистка от углеродных частиц поверхности катода без снятия, находящегося под ними слоя, невозможна. Поэтому, при ближайшем рассмотрении изображения в композиционном контрасте, поле темного цвета представляет собой рельефную смесь остатка углеродных частиц, непосредственно примыкающих к светлому полю, располагающемуся ниже (между слоем алюминия и углеродной поверхностью). Это светлое поле, как показал EDS анализ, представляет собой слой боридных соединений, созданный в процессе 42-х часового эксперимента.

Таблица 3.32 – Результаты энергодисперсионного анализа

УТ9-Т-слой Al - site 1 - All results in atomic%, точечные спектры												Ti _x B _y
Spectrum	B	Ti	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	
1			1.94	1.83	38.95	36.58	1.82	18.17			0.71	
2	73.05	26.03			0.66			0.26				TiB _{2,8}
3		6.40	10.25	60.44		0.46		11.66	8.62	2.17		
4	73.47	22.80			0.55			3.18				TiB _{3,2}

В точках 2 и 4 обнаруживается совместное присутствие бора и титана без какого-либо существенного присутствия других элементов. Количество бора значительно превосходит стехиометрическое для TiB₂ – соотношение B : Ti \approx 3. И это соответствует предполагаемому механизму борирования поверхности, при котором стехиометрическое соотношение B/Ti устанавливается после продолжительной экспозиции. В течение эксперимента происходят трансформации соединений в системе Ti–B–C–O, затем Ti–B–C и окончательно формируется в Ti–B системе.

Для иллюстрации сказанного мы увеличили одну из областей исследованного участка.

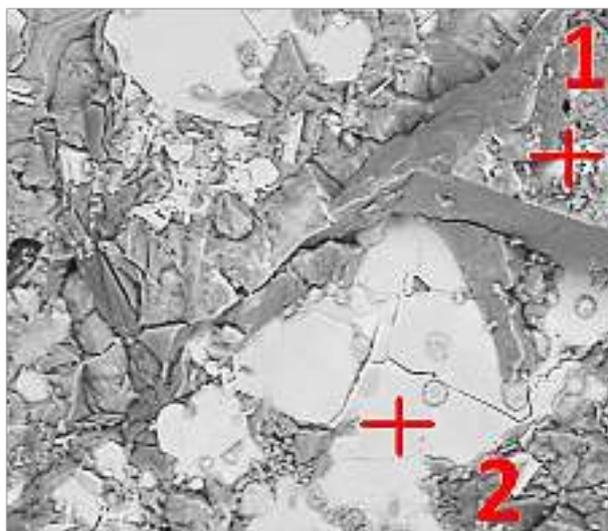


Рисунок 3.155 – Увеличенная область в районе точек 1 и 2

Фактически впервые не в профиль, но в фас мы визуально наблюдаем боридтитановое образование – фрагмент смачиваемого покрытия (Рисунок 3.155).

Точка 1 находится на поверхности углеродной частицы и представляет собой закристаллизованный слой электролита. Заметим сразу, что тонким глазурным слоем электролитного фильтрата пропитаны и покрыты все частицы углерода. И это подтверждают результаты EDS-картирования рассматриваемого участка (Рисунок 3.156).

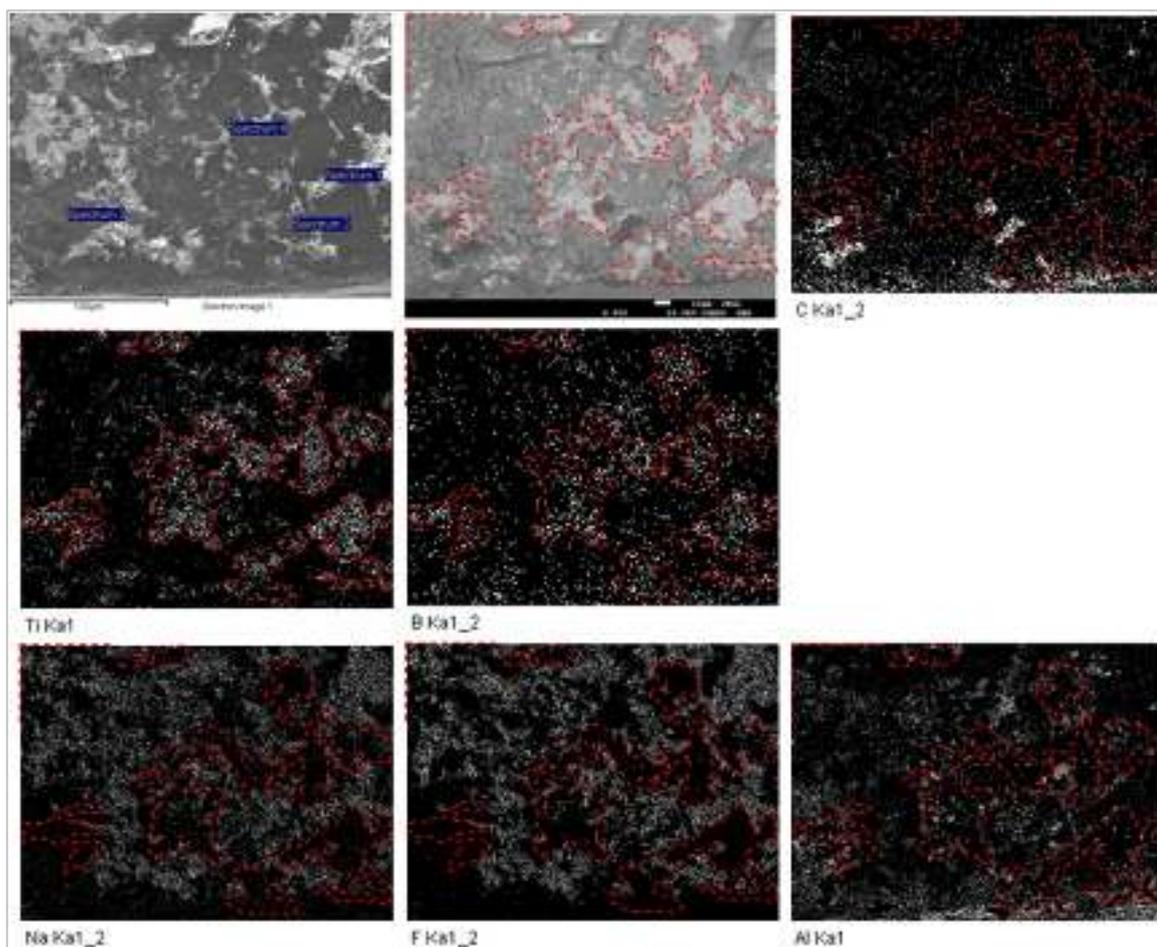


Рисунок 3.156 – EDS-картирование участка 1 образца УТ9-Т

Можно отчетливо наблюдать полное совпадение полей Тi и В. И в противофазе с ними полное совпадение полей Na и F. Это указывает на присутствие боридов титана и следов электролита на поверхности углеродных частиц.

Обращают на себя внимание яркие узловые точки в поле алюминия (Рисунок 3.155). Причем, они сконцентрированы в поле диборидов титана. Для понимания этого явления на рисунке ниже поместим рядом микроструктуру в композиционном контрасте и карту алюминия (Рисунок 3.157). На последней отметим стрелками несколько светлых узловых точек и скопируем их на фото микроструктуры. Чтобы визуальнo разобраться, что за образования мы отметили, выделим одну из областей на поле алюминия и фото микроструктуры.

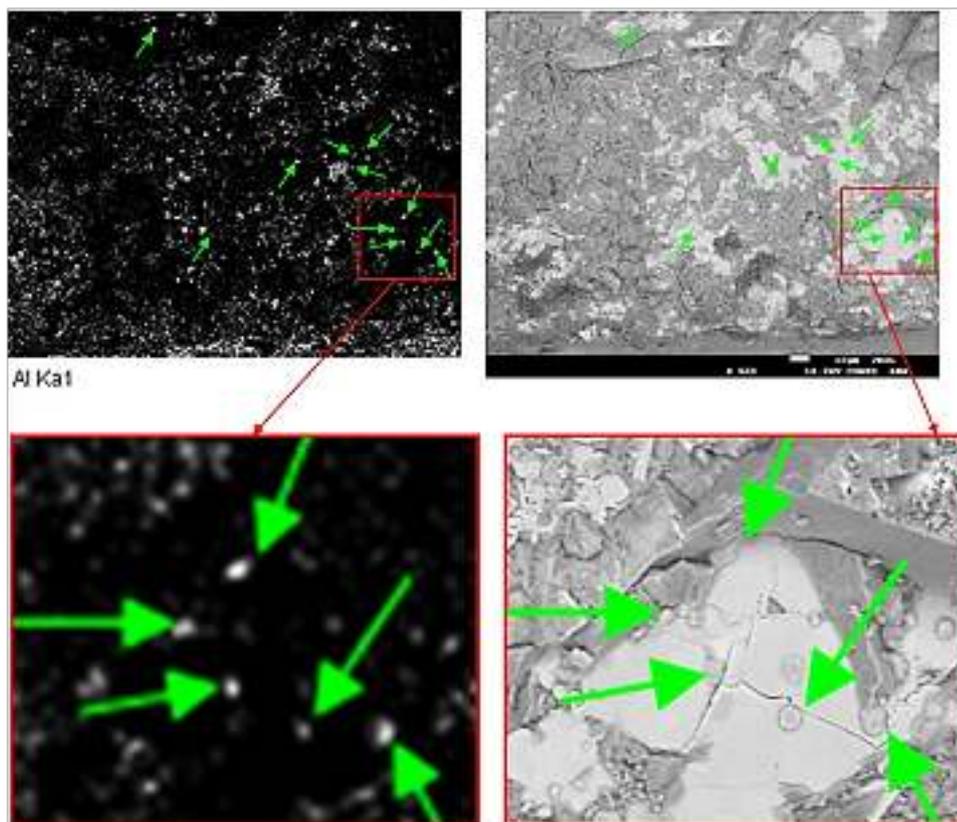


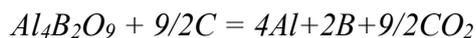
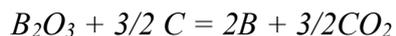
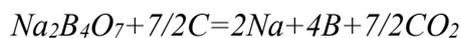
Рисунок 3.157 – Микроструктура участка 1 образца УТ9-Т. Выделенные области.

Теперь отчетливо видно, что узловые точки на карте алюминия соответствуют 2 мкм круглым образованиям. У нас нет карты кислорода, поэтому только предполагаем, что эти узловые образования принадлежат слою алюминия, находящемуся снизу и проникшему в 2 мкм поры боридтитанового покрытия и остановленному углеродной поверхностью катода. Если принять, что толщина *Ti-B* слоя 100–300 мкм (данные анализа участка 8 УТ9-Б, см. Рисунок 3.150), то его поры заполнены алюминиевыми трубками длиной около 200 мкм и диаметром 2 мкм. Это свидетельствует о положительном капиллярном давлении алюминия в порах слоя и, следовательно, о краевом угле смачивания $\theta < 90^\circ$ и смачивающих свойствах синтезированного боридтитанового покрытия.

С другой стороны, эти алюминиевые трубки не позволяют покрытию, по крайней мере за 42 часовое время экспозиции, «залечить» поры. Это означает, что при остывании эти поры являются центрами напряжения в боридтитановом покрытии. В результате мы наблюдаем трещины в смачиваемом покрытии.

В УТ10 при 990°C и $0,7 \text{ A/cm}^2$ были созданы условия, в которых в течение первых 26 часов эксперимента происходило борирование углеродтитановой поверхности. Источниками бора последовательно выступали процессы электрохимического разложения оксидных комплексов





После расходования бора напряжение процесса электролиза увеличилось до разложения оксида алюминия и на поверхности катода появился слой алюминия с хорошей адгезией к поверхности.

Подтверждением хорошей адгезии алюминия к поверхности углеродного образца могут служить наблюдения последовательного разрушения образца, вырезанного из центральной части катода (Рисунок 3.158). Видимое разрушение под воздействием атмосферной влаги началось на 10-11 сутки. Примечательным наблюдаемого явления являются место и путь развития трещины – по телу образца по фронту пропитки расплавом электролита. При этом отделение алюминия от углеродной поверхности отсутствовало полностью, что можно объяснить только идеальной его адгезией к углероду и отсутствием электролитной прослойки между Al и C.

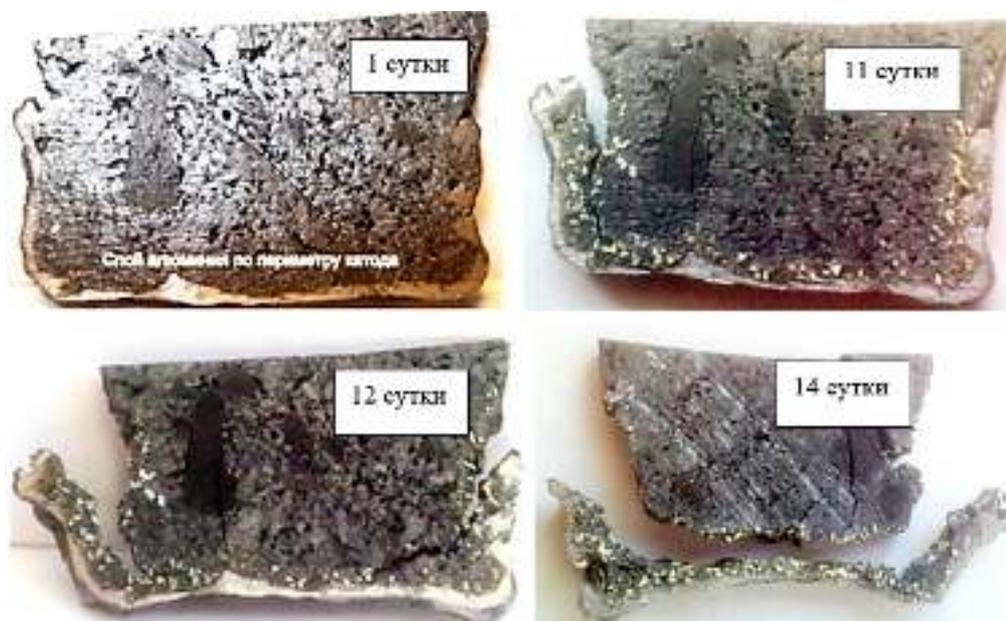


Рисунок 3.158 – Последовательное разрушение образца УТ10

Поскольку в ожидании анализа углеродный образец разрушился, РСМА подвергалась не граница (линия) перехода между алюминием и углеродом, а участки полностью сохранившейся поверхности этой границы с обратной недоступной ранее стороны.



Рисунок 3.159 – Участок УТ10-1 приповерхностного слоя, примыкающие к слою алюминия со стороны поверхности катода.

Образец УТ10-1. Участок 1.

Очистка участка производилась по стандартной методике механическим способом и с помощью алмазных суспензий (см. Рисунок 3.159). Но полная очистка от углеродных частиц поверхности катода без снятия, находящегося под ними слоя невозможна. Поэтому, при ближайшем рассмотрении изображения в композиционном контрасте, поле темного цвета представляет собой рельефную смесь остатка углеродных частиц, сверху непосредственно примыкающих к светлому полю, располагающемуся ниже (между слоем алюминия и углеродной поверхностью). Это светлое поле, как показал EDS анализ, представляет собой слой боридных соединений, созданный в процессе 42-х часового эксперимента.

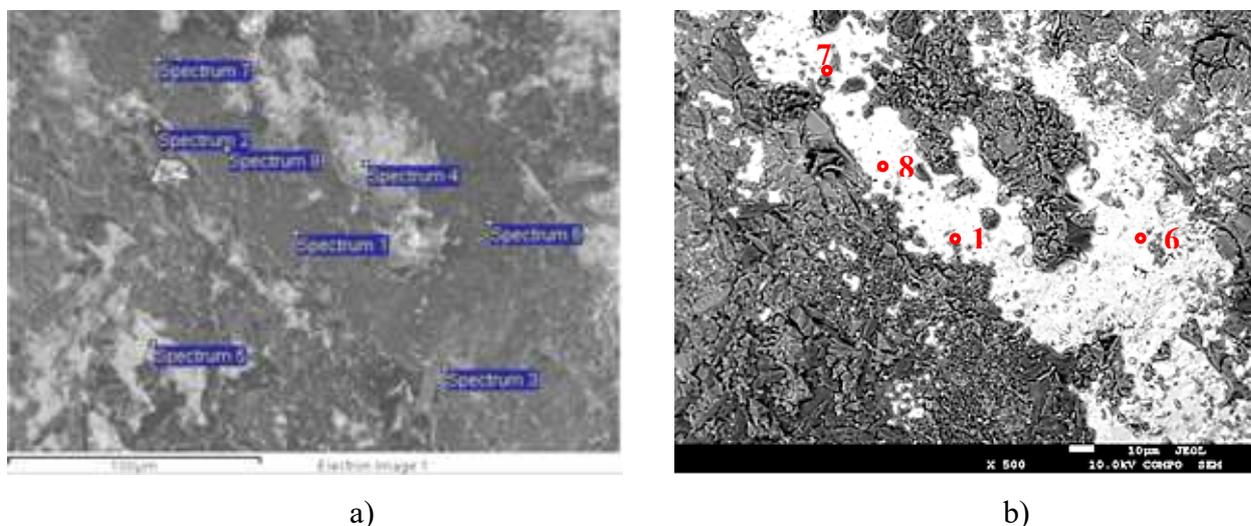


Рисунок 3.160 – Микроструктура участка 1 образца УТ10-1 на участке катод-электролит (x500): а) во вторичных электронах; б) в обратноотраженных электронах

Таблица 3.33 – Результаты энергодисперсионного анализа

Spectrum	Образец УТ10-1, x 500 All results in atomic %, линейные спектры											Ti _x B _y
	B	Ti	C	O	F	Na	Al	Mg	Si	K	Ca	
1	62,28	32,09			4,21	0,39	1,03					TiB _{1,94}
2	38,91		23,5	0,79	2,06	1,30	33,44					NaF, AlF ₃ , Al _{4,2} C ₃
3		0,54		1,64	50,11	23,86	15,99	4,46		0,43	2,97	Al ₂ O ₃ , Al ₃ Ti, Na ₂ AlF _{4,2}
4				1,21	52,63	32,00	14,16					Al ₂ O ₃ , Na _{2,6} AlF _{4,3}
5				0,99	48,78	37,22	13,01					Al ₂ O ₃ , Na ₃ AlF ₄
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		1,40			TiB _{1,9}
8	66,22	28,68			2,38	0,57	2,15					TiB _{2,3}

В точках 1 и 6-8, расположенных в светлом поле композиционного контраста, обнаруживается совместное присутствие бора и титана без какого-либо существенного присутствия других элементов. Соотношение бора к титану от 2 до 3. Фактически на микроструктуре светлое поле с отмеченными точками принадлежит слою TiB₂, примыкающему непосредственно к алюминию. Над диборидным слоем, в соответствии с данными таблицы 1 и EDS-картированием участка, находится электролит. Однако, при внимательном рассмотрении микроструктуры в композиционном контрасте, темное поле несомненно принадлежит приповерхностному слою углеродных частиц катода. А результаты анализа объясняются пропиткой и покрытием этих частиц фильтратом электролита.

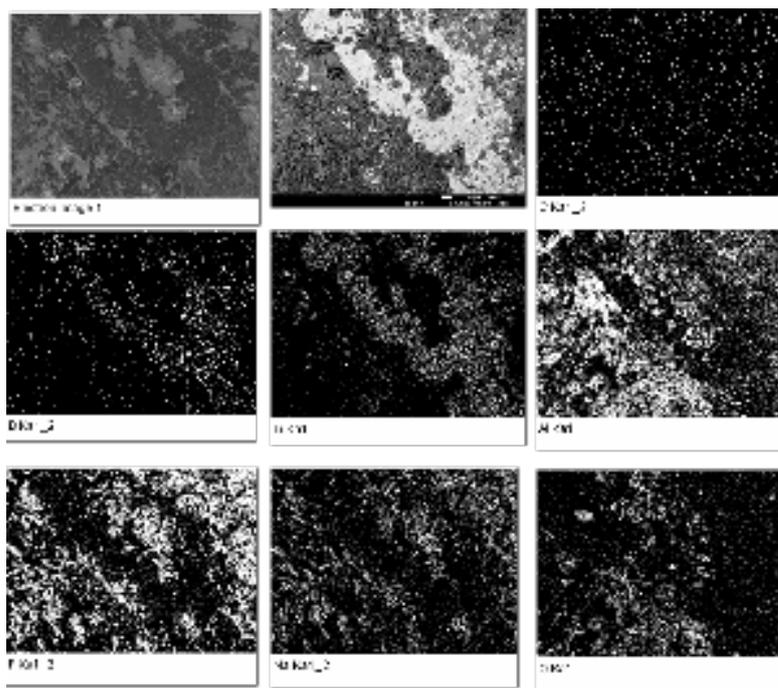


Рисунок 3.161 – EDS-картирование участка 1 образца УТ10-1

Визуально легко обнаруживается полное и концентрированное совпадение полей бора и титана.

Таким образом, можем констатировать, что хорошо наблюдаемое смачивание катодной поверхности алюминием обусловлено сформировавшимся смачиваемым покрытием TiB₂.

Также, как и в предыдущем случае (участок 1 образца УТ9-Т) обращают на себя внимание яркие узловые точки в поле алюминия. Причем, они сконцентрированы в поле диборидов титана. Для понимания этого явления на рисунке ниже поместим рядом микроструктуру в композиционном контрасте и карту алюминия, где последней выделим несколько узловых точек и затем отметим их стрелками на фото микроструктуры. Чтобы визуальнo разобраться, какие образования мы отметили, выделим и увеличим одну из областей на поле алюминия и фото микроструктуры.

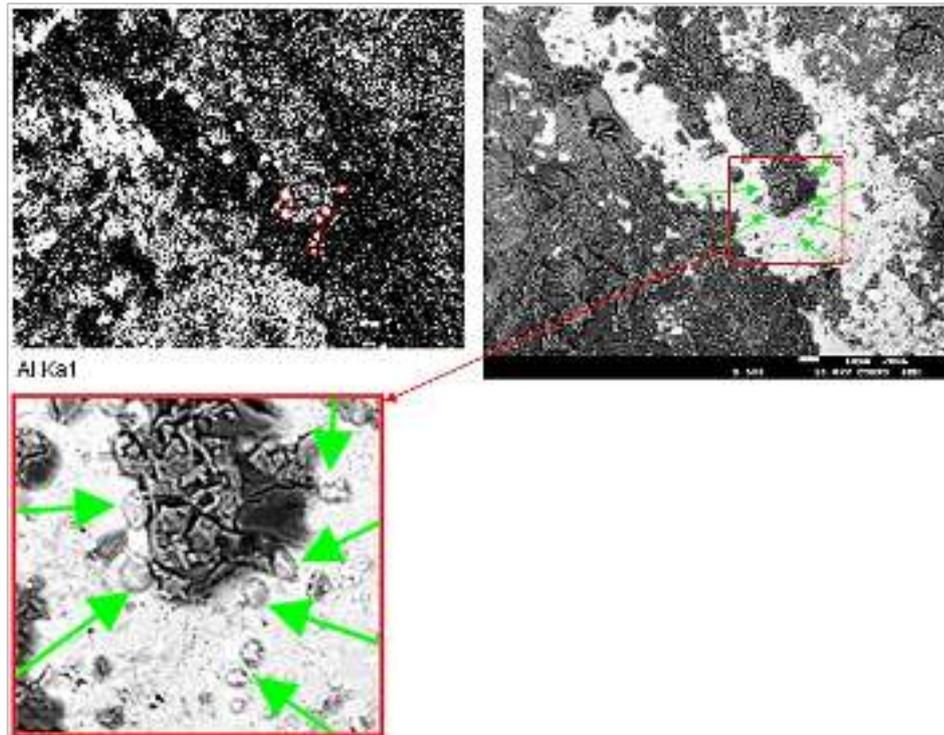


Рисунок 3.162 – Микроструктура участка 1 образца УТ10-1. Выделенная область

Теперь отчетливо видно, что узловые точки на карте алюминия соответствуют 2 мкм образованиям различной формы. На карте кислорода эти узловые точки отсутствуют (Рисунок 3.161), поэтому они принадлежат только слою алюминия, находящемуся снизу и проникшему в 2 мкм поры боридтитанового покрытия. Пропитка Ti-B слоя остановлена углеродной поверхностью катода, которая чрезвычайно неравномерна (производственная макроструктура и окисление). Поэтому форма-отпечатки вершин фильтра алюминия имеют различную форму, повторяющую неравномерную поверхность катода. Пропитка свидетельствует о положительном капиллярном давлении алюминия в порах слоя и, следовательно, о краевом угле смачивания $\theta < 90^\circ$ и смачивающих свойствах синтезированного боридтитанового покрытия. И в данном случае, в отличие от образца УТ9Т, при остывании катода боридтитановое покрытие не растрескалось. Можно предположить, что причиной тому является отличие в составах покрытия, которое заключается в большем приближении слоя на катоде УТ10 к стехиометрическому и сближении КТЛР покрытия и углеродной подложки.

3.5.5 Механизм образования смачиваемого покрытия

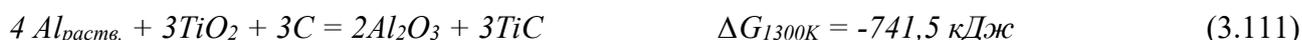
Полученные данные позволяют предполагать, что параллельно с твердофазной диффузией в углеродном массиве, реализуется перенос титана в жидкой фазе. В процессе электролиза титансодержащие образования Ti , Ti_xO_y и $Ti_xO_yC_z$ в теле катода подвергаются пропитке и растворению фильтратом электролита. В результате создаются условия для быстрого и эффективного распространения титана в атомарном и ионном состоянии, в элементарном виде и в виде оксидов. После достаточного времени электролиза и экспозиции системы, на глубину пропитки электролитом в углеродном теле катода в том или ином виде равномерно распределен титан.

При организации встречного потока растворов бора и алюминия в элементарном виде или в виде соединений создаются условия:

- для прямого взаимодействия основных составляющих смачиваемого покрытия:



- для предварительной стадии восстановления титана и бора:

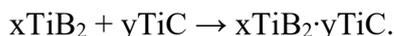


Эти активные атомы бора и титана в финале будут взаимодействовать до образования боридов титана $Ti+2B=TiB_2$.

Перечисленные выше реакции идут с большим выделением тепла, при достаточном количестве которого в реакционной зоне резко увеличивается температура до инициации реакций [345]:



Дальнейшее развитие твердофазных процессов может создавать условия для образования сложных соединений в системе $Ti-B-C$, например:



В графическом виде обсуждаемый механизм можно представить следующей схемой:

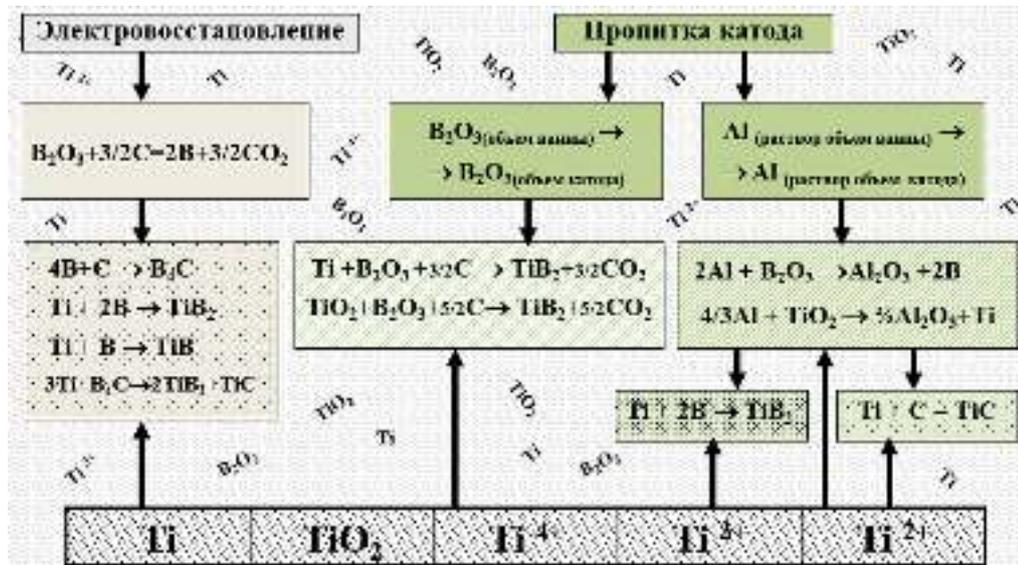


Рисунок 3.163 – Механизм образования смачиваемого алюминием покрытия

Таким образом, при электрохимическом борировании катода на глубину проникновения электролита в углеродтитановый массив в приповерхностном слое возникает смачиваемый алюминием слой боридов Ti_xB_y и карбоборидов $Ti_xB_yC_z$ титана. Образование смачиваемого покрытия через стадии роста нестехиометрических соединений в системе титан-бор-углерод, затем TiB и в конечном итоге TiB_2 условно показаны на Рисунок 3.164.

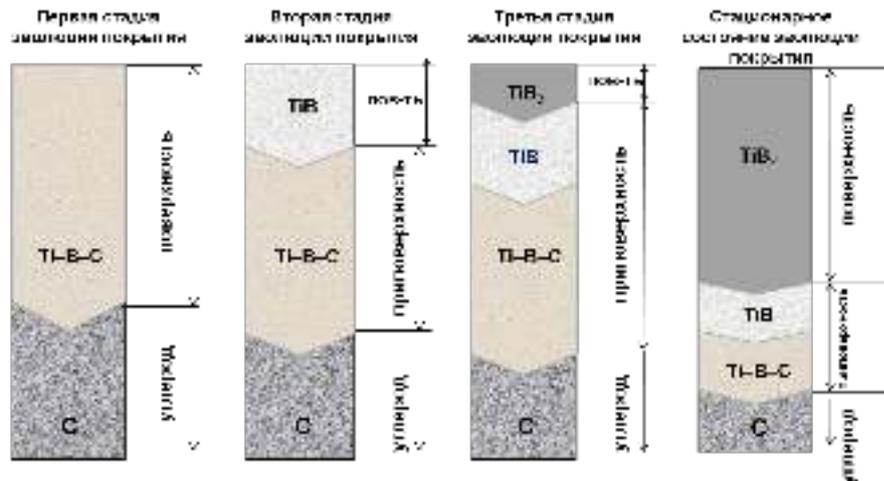


Рисунок 3.164 – Борирование углеродтитановой поверхности катода

Соответственно, приповерхностный слой углеродного катода через достаточно длительный период формирования будет иметь слоистую структуру и состав. Внешний слой (к алюминию) будет полностью отборирован до TiB_2 , следующий будет состоять из соединений, приближенных по составу к TiB . Более глубокие слои будут иметь состав $Ti_xB_yC_z$. В стационарном непрерывном режиме встречных потоков бора и титана рост верхнего слоя конечной фазы TiB_2 будет распространяться вглубь катода.

Таким образом в приповерхностном объеме углеродного катода предполагается создавать сплошной, прочный, постоянно воспроизводимый слой, легированный диборидом титана. Как

следует из представленного механизма роста легированного слоя, его генерация не зависит от качества поверхности, на которой оно создается. Микроборирование катода и организация электрохимических реакций на поверхности восстанавливают ее качество, уменьшают ее химическую неоднородность и микродефектность в течение всего периода электролиза.

Поэтому технология борирования титансодержащих катодов исключает возникновение эффекта «псевдосмачивания», то есть исключает формирование на межфазной границе жидкий алюминий – твердый катод электролитной прослойки.

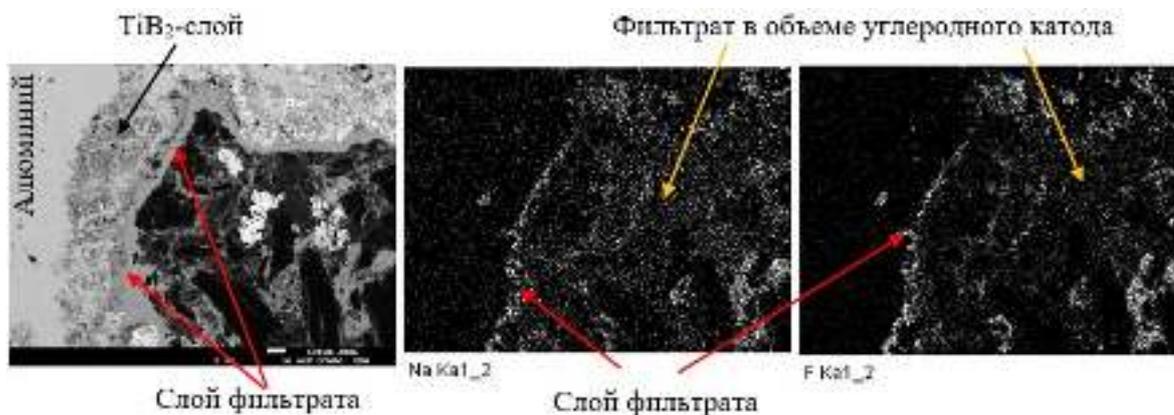


Рисунок 3.165 – Смачиваемый алюминием TiB_2 -слой и распределение фильтрата в теле катода

Перераспределение фильтрата происходит в объеме катода. Плотный TiB_2 -слой с порами диаметром 2 мкм, как установлено в разделе 3.5.4, не позволяет проникать электролитному фильтрату к межфазной границе $Al-C$. Этот процесс зафиксирован на фото микроструктуры и EDS-картах натрия и фтора (Рисунок 3.165). Фильтрат распределен по границам зерен наполнителя и слоем около 50 мкм сконцентрирован под TiB_2 -слоем. Более детально поэлементное распределение элементов в теле катода проанализировано на Рисунок 3.151.

3.5.6 Выводы по разделу 3.5

1. Определены особенности электрохимического борирования (легирования) углеродтитанового катода в криолитовых расплавах при различных плотностях тока и концентрациях электроактивных элементов. Получен устойчивый визуальный эффект смачивания углеродной поверхности алюминием, восстановленным на катоде параллельно с текущим процессом борирования.
2. Методами РФА на поверхности катодов обнаружены соединения $Ti-B-C$, в том числе TiC и TiB_2 , ответственные за эффект смачивания. Образование этих соединений и взаимодействие алюминия с исходными элементами сопровождается кратковременными или стабильными эффектами деполяризации, соответственно дестабилизирующими процесс или снижающими напряжение электролиза.
3. Высказано предположение, что образование $Ti-B-C$ соединений в условиях борирования возможно через стадии электрохимического восстановления бора на катодной поверхности и

посредством химических реакций взаимодействия оксидов бора с компонентами легирования углеродного катода:

№ стадии	Вариант 1 Электрохимическое борирование	Вариант 2 Химическое борирование
1	Электрохимическое восстановление $B_2O_3 + 3/2C = 2B + 3/2CO_2$	Пропитка катода $B_2O_3(\text{объем электролита}) \rightarrow B_2O_3(\text{объем катода})$
2	Взаимодействие в объеме катода $Ti + 2B = TiB_2$ $Ti + C = TiC$ $4B + C = B_4C$ $3Ti + B_4C = 2TiB_2 + TiC$	Взаимодействие в объеме катода $B_2O_3 + Ti + 3/2C \rightarrow TiB_2 + 3/2CO_2$ $B_2O_3 + TiO_2 + 5/2C \rightarrow TiB_2 + 5/2CO_2$

В зависимости от условий процесса электролиза, которые обеспечивают стабильное течение процесса электролиза или происходит пассивация электродов и интенсивное осадкообразование, реализуются оба или один из вариантов борирования. Это означает, что создание Al-смачиваемого легированного слоя на катодной поверхности происходит в любых, в том числе неблагоприятных условиях.

Ограничение на образование легированного слоя в условиях лабораторного эксперимента, т. е. создание $Ti-B-C$ слоя на углеродном катоде за короткий период, накладывает интенсивное восстановление и образование слоя алюминия на катоде в начальной стадии электролиза. В этом случае доступ бора и борсодержащих соединений к поверхности катода ограничен. Тем не менее, растворение бора в алюминии позволяет предположить, что его поверхностно-активные свойства по отношению к углероду в конечном итоге обеспечат медленное, растянутое по времени борирование катода. И поскольку технология легирования предполагает борирование катода микродобавками борсодержащих соединений в течение всего срока службы электролизера, данное ограничение не создает проблем для надежного создания и поддержания смачиваемого покрытия.

4. Подтверждены известные (Таблица 3.13) и установлены новые уровни напряжения электролиза, при которых достигаются потенциалы разложения оксидов в условиях эксперимента. Эти данные представляют необходимый инструментарий для анализа динамики электролизных процессов электроосаждения компонентов смачиваемого покрытия. Уровни напряжения разложения оксидов не представленных здесь экспериментов также отражены в Таблице 3.34.

Таблица 3.34 – Напряжение разложения оксидов и их комплексов в электролизной ячейке

Эксп.	E^0 , В	-1,607	-1,297	-1,154	-1,040	-1,011	-0,724	-0,676	-0,626
	j , А/см ²	Ca(II) →Ca(0)	Ca ₃ (BO ₃) ₂ →Ca + B	Al(III) →Al(0)	Ca ₃ (BO ₃) ₂ →CaO+B	Al ₄ B ₂ O ₉ →Al+B	Al ₄ B ₂ O ₉ →Al ₂ O ₃ +B	Na ₂ B ₄ O ₇ →NaBO ₂ +B	B(III) →B(0)
УТ2	0,40						2,510	2,460	
УТ3					2,840	2,800			
УТ4	0,7		3,130	2,990	2,885	2,810			
УТ5			3,120	2,990					
УТ6					2,880	2,815			
УТ9				2,980					
УТ10				2,980		2,810	2,550		2,445
УТ1	0,82			3,020					
УТ7				3,020					
УТ8				3,025					

5. В лабораторных условиях методом электрохимического борирования углеродтитанового катода в криолитоглинозёмных расплавах разработана и осуществлена технология создания Al-смачиваемого легированного слоя микроразмерной толщины.

Визуальные наблюдения образцов после электролизных экспериментов обнаруживают явное смачивание алюминием углеродной поверхности с хорошей адгезией металла к катоду.

6. Достоверно установлена причина смачивания углеродного катода алюминием – наличие 100÷500 мкм приповерхностного слоя карбид-боридных соединений, синтезированных в процессе 20-42 часового электролизного цикла.

7. Результаты РФА и SEM-EDS анализов катодных образцов надежно обнаруживают присутствие в приповерхностном слое соединений системы *Ti-B-C*, в том числе *TiB₂* и *TiC*.

8. Установлен механизм формирования Al-смачиваемого *Ti-B-C* катодного легированного слоя, который реализуется через последовательно-параллельные стадии встречных твердо- и жидкофазных потоков бора и титана (в элементарном виде и в виде соединений) с последующим их взаимодействием в зоне переноса и контакта.

ГЛАВА 4 БОРИРОВАНИЕ ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ

С целью снижения энергопотребления проектными конструктивными и технологическими решениями достигнуты предельно низкие потери напряжения в различных узлах и компонентах современных электролизеров. Поэтому попытки их уменьшения требуют значительных усилий по оптимизации технологии, финансовых вложений, или нестандартных технологических решений. Примером таких решений может служить технология борирования алюминия непосредственно в электролизере.

Эта технология основана на организации химического взаимодействия собственных или специально вводимых примесей тугоплавких металлов с бором в объеме жидкого алюминия с последующим выведением из его состава продуктов этого взаимодействия – боридов титана, ванадия и других металлов. Эти соединения, обладая более высокой плотностью, под действием гравитационных сил равномерно распределяются на поверхности подины. Вязкий малоподвижной слой металлборидной суспензии смачивается алюминием и является защитным от агрессивного воздействия среды. Предполагается, что активные элементы суспензии при контакте с углеродной подиной будут образовывать на поверхности катода плотный слой карбоборидных соединений. Ожидается, что эти свойства суспензии позволят снизить потери напряжения в катоде и увеличить срок службы действующих электролизеров.

4.1 Опыт борирования на электролизерах Soderberg

Впервые в отечественной практике реализация технологии создания на поверхности углеграфитовой подины смачиваемого алюминием постоянно воспроизводимого покрытия предпринята на промышленных электролизёрах Волгоградского алюминиевого завода. Технология предполагала создание на углеродной подине постоянно воспроизводимого смачиваемого защитного покрытия (СЗП) из TiB_2 , VB_2 , CrB_2 .

При этом требовалось снять следующие ограничения и противоречия:

- Покрытие на поверхности углеграфитовой подины должно быть постоянно воспроизводимым.
- Исходные компоненты покрытий не должны быть источником загрязнения товарного алюминия.

Источником тугоплавких металлов (Ti, V, Cr, Mn) предполагалось использовать только их примесное содержание в алюминии, привносимое с сырьем (анод, глинозём, фторсоли). Основное условие – количество бора в металле не должно быть более 100 ppm, что не влияет на товарные свойства алюминия.

4.1.1 Формулировка ограничений и целей эксперимента

Борирование алюминия производилось с использованием двойной лигатуры Al – 3% В с дозировкой 14 кг/сутки или в пересчете на бор 370 г/т Al. К испытанию были подготовлены два электролизёра Содерберг с верхним токоподводом на 155 кА.

Один из них (№ 1) со сроком службы 50 месяцев после эксперимента готовился к отключению с последующим отбором проб от поверхности подины, другой (№ 2) – запускался в работу после капремонта. Запланированный период отдачи бора ограничивался бюджетом и распространялся для обеих ванн на 16 суток, после чего электролизер №1 подлежал отключению, а за ванной № 2 продолжалось наблюдение в течение 40 суток. Фиксировалась динамика концентраций бора и тугоплавких металлов в алюминии в период регулярного введения бора и после прекращения отдачи лигатуры в металл, а также технологические параметры, токораспределение и перепад напряжения по блокам. Но, учитывая короткий период испытаний, концентрировались на достижении следующих целей:

1. Определение технической возможности поддержания концентрации бора в алюминии в пределах 60 – 100 ppm.
9. Определение возможной негативной реакции технических и технологических режимов электролизеров на процесс борирования металла.
10. Анализ состава приповерхностного слоя углеродной подины электролизёра № 1 методами рентгенофазового анализа.
11. Определение адекватной реакции перепада напряжения в подине электролизёра № 2 на возможное образование смачиваемой алюминием поверхности (косвенное подтверждение наличия/отсутствия диборидного слоя).

4.1.2 Результаты и их обсуждение

Какие-либо затруднения в поддержании заданной концентрации бора в алюминии и негативная реакция технических и технологических режимов электролизеров на процесс борирования металла отсутствовали. Введение бора в расплав на обоих электролизерах позволила увеличить концентрацию бора в алюминии от 4 ppm до 60 – 90 ppm, что вызывало уменьшение концентрации титана от 60 до 10 ppm, ванадия – от 50 до 30 ppm, хрома – от 40 до 10 ppm, марганца – от 60 до 20 ppm. Концентрация бора в электролите составляла около 0,01 мас. %.



Рисунок 4.1 – Динамика борирования алюминия и потерь напряжения в катодной ванне №1

При этом на ванне №1 в течение 8 суток отдачи бора перепад напряжения в подине монотонно увеличивался, после чего с такой же скоростью уменьшился на 10 мВ. Далее электролизер был отключен для отбора образцов на анализ.

Динамика концентраций бора, титана в алюминии и потерь напряжения в подине пускового электролизёра № 2 более представительная и информативная (Рисунок 4.2).

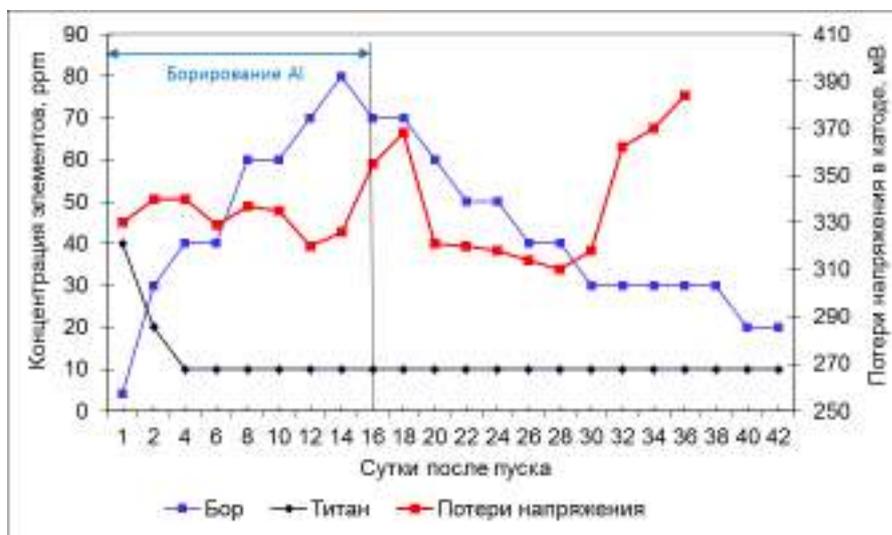


Рисунок 4.2 – Динамика борирования алюминия и потерь напряжения в катоде №2

Можно наблюдать, что в обоих случаях для снижения концентрации титана до 10 ppm достаточно содержания бора в алюминии 40 – 60 ppm. Заслуживающей внимания является динамика потерь напряжения в подине (ΔU_p) электролизера №2. В течение 16 суток борирования металла перепад напряжения в подине увеличивался до 368 мВ, что является стандартной динамикой на пусковой ванне. Если предположить, что этого времени было достаточно для образования смачиваемых алюминием боридного слоя или прикатодной Al-боридной суспензии, то только их формированием на подине сплошным слоем можно объяснить резкое уменьшение потерь напряжения на 20-е сутки до 321 мВ с последующим снижением до 310 мВ. Низкие потери напряжения в катоде 310 – 320 мВ регистрировались в течение 10 суток, после чего к такому же резкому увеличению потерь напряжения в подине до 384 мВ.

Это уменьшение и увеличение ΔU_p на 58-64 мВ соответствует литературным данным о потерях напряжения в электролитной прикатодной прослойке, которая всегда присутствует между алюминиевой подушкой и не смачиваемой металлом углеродной поверхностью катода (см. раздел 1.1). Ее исчезновение свидетельствует о приобретении углеродной поверхностью смачиваемых свойств по отношению к алюминию. И именно резкое уменьшение/увеличение перепада напряжения дает основания полагать, что причиной такой динамики является именно Al-титан-боридная суспензия ($Al-AlB_2-TiB_2$).

Но наблюдаемое соответствие динамики борирования алюминия и перепадов напряжения в подине является только косвенным свидетельством предполагаемого образования смачиваемого алюминием слоя на поверхности углеграфитовой подины. И это соответствие

возникает в течение 15 дневного борирования и 1,5 месячного наблюдения за опытными ваннами. Фактически, процесс борирования находится в начальной стадии своего развития, когда компоненты рабочего пространства (футеровка, осадки, гарнисажи, настыли, алюминий и электролит) в процессе насыщения бором, стабильного или стационарного состояния по концентрации примесей в алюминии не достигнуто.

И тем не менее, результаты расчетов оказывают дополнительную поддержку причинно-следственной связи между динамикой потерь напряжения в подине и существованием на ней MeB_2 -суспензии. Прежде всего по стехиометрическим соотношениям $Me-B$ производился расчет количества бора, необходимого для взаимодействия с каждой из примесей тугоплавких металлов, содержащихся в объеме алюминия по окончании эксперимента (Таблица 4.1). Количество бора на взаимодействие с алюминием определялось по остаточному принципу с последующим расчетом стехиометрически необходимого алюминия на образование AlB_2 . Дисбаланс между дозированием бора и суммой его содержания в алюминии и электролите отнесен на потери с отходящими газами.

Таблица 4.1 – Содержание примесей в расплавах, ppm

Доза бора, г/т Al	Фаза испытаний	В жидком алюминии						Бор в эл-те	Потери бора с газами	Всего
		V	Ti	Mn	Cr	Al	Бор общий			
370	Конечная	30	10	20	10	38	60	100		
Бор в объеме жидкого Al	ppm	13	5	8	4	30	60	100	151	370
	%	3,4	1,2	2,1	1,1	8,3	16,2	27,0	40,8	100

Таким образом, на начальной стадии дозирования в электролите присутствует повышенное содержание бора, а его потери с газами составляют около 40% от вводимого в расплавы.

В Таблица 4.2 представлен расчет содержания примесей тугоплавких металлов в смачиваемом слое на поверхности подины. Предполагается, что каждая из примесей металлов, выведенная из объема алюминия после взаимодействия с бором в виде соответствующего бориды, под действием гравитации оседает на подине распределенным по площади слоем.

Таблица 4.2 – Содержание примесей тугоплавких металлов в MeB_2 -суспензии

Доза бора, г/т Al	Фаза испытаний	Примеси в жидком алюминии, ppm				
		V	Ti	Mn	Cr	Всего
370	Исходная	50	60	60	40	210
	Конечная	30	10	20	10	70
Примеси Me в MeB_2 -суспензии (по разности)	ppm	20	50	40	30	140
Бор в MeB_2 -суспензии	ppm	8	23	16	12	59
	%	2,3	6,1	4,3	3,4	16,0

Расчеты показывают, что бор практически равномерно (по 16%) распределен между объемом алюминия и MeB_2 -суспензией на поверхности подины и в наибольшей степени взаимодействует с титаном и марганцем. Соответственно, именно боридов этих металлов в большей степени находится в составе MeB_2 -суспензии (Таблица 4.3). Расчет позволяет определить суммарное количество боридов, распределенных в объеме алюминия, часть из которых под действием гравитации выделилась в слой на поверхности подины.

Таблица 4.3 – Содержание боридов тугоплавких металлов в объеме алюминия и в MeB_2 -суспензии

Присутствие MeB_2	Содержание боридов в алюминии						MeB ₂ -суспензия	
	VB ₂	TiB ₂	MnB ₂	CrB ₂	AlB ₂	Всего	кг	мкм
	ppm							
<i>В объеме алюминия</i>	43	15	28	14	69	168	6,42	-
<i>В слое на подине</i>	28	73	56	42		199	7,59	105
<i>Всего боридов</i>	71	87	84	57	69	368	14,00	-

С учетом общей массы алюминия в электролизере и предполагаемой плотности Al-боридной смеси (около 3 г/см³) определяется массовое количество боридов в объеме алюминия и в слое MeB_2 -суспензии, а также толщина этого слоя. Как следует из результатов расчета, толщина предполагаемого слоя на поверхности подины составляет около 0,1 мм.

И тем не менее, в попытке прояснить обстоятельства результатов технологии борирования алюминия, с поверхности подины отключенного электролизёра № 1 отбирались кусковые пробы для проведения рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеноструктурного микроанализа (РСМА). Фазовый анализ проб проведен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ-1 на трубке с кобальтовым излучением. Интервал углов поворота счетчика 2Θ от 8 до 86 градусов, скорость движения счетчика 2 град./мин.

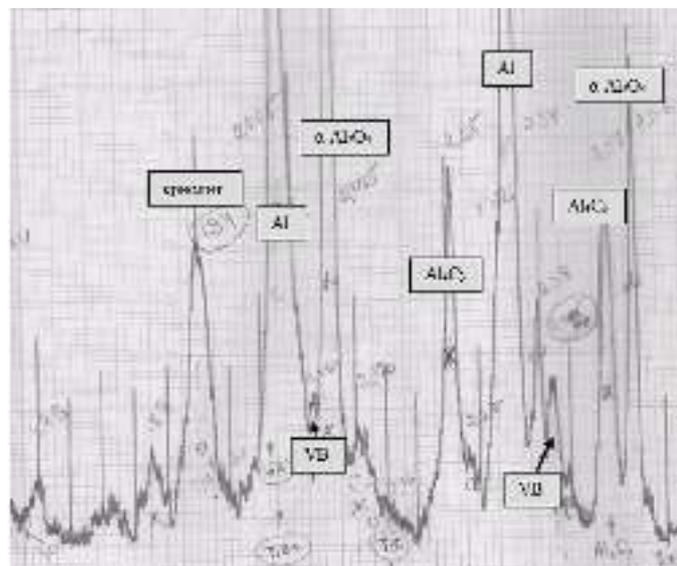


Рисунок 4.3 – Фрагмент рентгенограммы поверхностного слоя подины.

Таблица 4.4 – Рентгенофазовый анализ проб от поверхности подины

Наименование пробы	Фазовый состав
Углеродная стружка (поверхностный слой подины)	Значительное количество графита С. По мере убывания: Al-металлич., α -Al ₂ O ₃ , Al ₄ C ₃ , криолит, CaF ₂ .

В углеродной пробе с поверхности подины, кроме основных фаз графита, алюминия, глинозёма и других, проводился целенаправленный поиск боридных и карбидных соединений титана и ванадия. РФА не обнаружил этих соединений, наблюдались только два отчетливых пика фазы VB_2 (Рисунок 4.3). И этот результат, с одной стороны, объясняется чрезвычайно тонким слоем MeB_2 -суспензии на поверхности подины. А с другой – частично подтверждает наше предположение, что резкие изменения потерь напряжения в подине связаны с формированием на ее поверхности Al-титан-ванадий-боридной суспензии ($Al-AlB_2-TiB_2-TiC-VB_2$). Для формирования компактного слоя этих соединений на поверхности углеродного катода отсутствуют энергетические (термодинамические), химические и кинетические условия. В частности, на данном электролизере после 50 месяцев работы на поверхности подины образование компактных соединений блокировано толстым слоем карбида алюминия Al₄C₃, обнаруженного в пробе рентгенофазовым анализом. Исключение составляет только поведение ванадия, для которого существует термодинамическая вероятность взаимодействия с углеродной поверхностью катодных блоков:



Таким образом, РФА проб углеродной поверхности и зафиксированные признаки приобретения катодом смаивающих свойств (прямыми измерениями $\Delta U_{\text{под.}}$) дают основания говорить о перспективности постоянного микроборирования примесей алюминия для формирования смачиваемой металлом малоподвижной суспензии на поверхности катода.

Положительным результатом проведенного этапа работы следует также считать:

- Приобретение первого опыта поддержания технологических режимов непрерывного воспроизводства смачиваемого слоя суспензии на углеграфитовой подине промышленных электролизёров
- Уточнение достаточных концентрационных пределов борирования металла (около 60 ppm бора в алюминии).
- Визуальные наблюдения состояния поверхности очищенной подины показали, что превалирующая площадь занята характерными очагами развитых желтых карбида-алюминиевых наслоений.
- На подине присутствуют очаговые участки поверхности темно-стальных оттенков толщиной около 0,5 мм. Эти участки в течение суток после очистки приобретали желтый налет.

Эти и другие наблюдения позволят внести существенные коррективы в повышение эффективности технологии создания смачиваемых покрытий.

4.2 Опыт борирования на электролизерах ОА

Технология создания смачиваемого покрытия на катоде методом борирования алюминия получила развитие, вызванное ситуацией на рынке нефтяных коксов – основного исходного компонента для производства анодной массы и обожженных анодов.

Нефтяные коксы являются продуктами коксования нефтепродуктов от перегонки нефти. С точки зрения конечных физических свойств анодов, в частности плотности и электропроводности, наиболее предпочтительны так называемые тяжелые нефти с повышенным содержанием асфальтенов [369]. С одной стороны, с повышением плотности нефти в ней увеличивается содержание смолисто-асфальтеновых веществ и гетероатомов [371] (Рисунок 4.4).

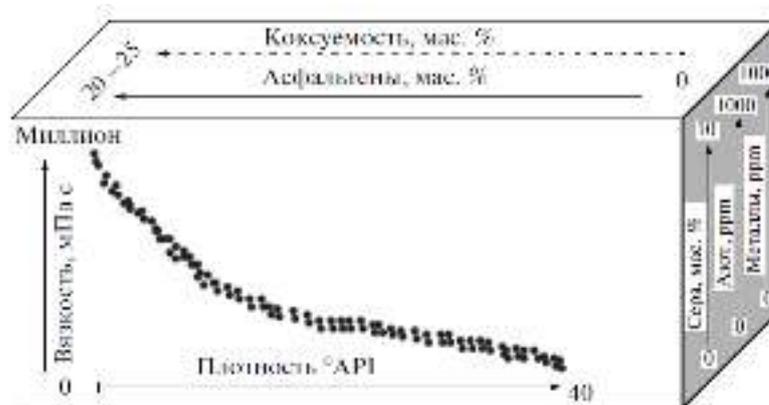


Рисунок 4.4 – Тенденция в изменении средних значений содержания некоторых компонентов и свойств нефти с ростом ее плотности [371].

Но, с другой стороны, при выборе сырья учитывается, что в асфальтенах концентрируются примеси металлов (Fe, Si, V, Ni и др.), которые при коксовании переходят в кокс, а затем и в алюминий. Именно по этой причине для производства электродов в первую очередь используются коксы из нефтей с меньшей плотностью (с меньшим содержанием серы и металлов), запасы которой исчерпываются.

Ситуация осложняется тем, что запасы тяжелой и высоковязкой нефти составляют порядка 80% общемировых нефтяных ресурсов [372]. По разведанным запасам тяжелой нефти Россия занимает третье место в мире после Канады и Венесуэлы. Их вовлечение в переработку, в связи с выработкой месторождений легких и средних нефтей, будет неизбежно возрастать [373].

Поэтому уже сейчас необходимо вести поиск рационального использования коксов с высоким содержанием металлов. Наряду с возможностью получения качественных анодов, этот путь может быть особенно эффективным и рентабельным, если металлические примеси коксов могут быть использованы в улучшении технологических параметров электролиза алюминия и эксплуатационных свойств катодов.

Работа проводилась в рамках государственной программы Казахстана по расширению использования внутренних сырьевых источников. Для получения собственных анодов на АО «КЭЗ» (Казахстанский электролизный завод) применялся кокс нефтяной марки КПС-3 (по СТ ТОО 111240008552-005-2015 «Коксы нефтяные прокаленные. Технические условия») производства Павлодарского завода по производству прокаленного нефтяного кокса – ТОО «УПНК-ПВ».

Таблица 4.5 – Кокс нефтяной прокаленный СТ ТОО 111240008552-005-2015

Наименование марки (сорта)	Показатели качества	
	Действительная плотность, г/см ³	Содержание серы, % масс., не более
КПС-1	2,02-2,05	3,00
КПС-2	2,06-2,09	3,00
КПС-3	2,02-2,05	3,50
КПС-4	2,06-2,09	3,50

В производстве этого кокса в качестве сырья использовался сырой нефтяной кокс, производимый Павлодарским нефтехимическим заводом (ПНХЗ) на установке замедленного коксования.

При испытаниях предполагалось определить возможность применения технологии борирования (введения микродобавок бора в алюминий) для удаления избыточного ванадия из металла и приведения товарного алюминия к стандартному качеству ГОСТ 11069-2001 «Алюминий первичный. Марки». В соответствии с этим стандартом количество каждой из примесей (бор, титан, ванадий и др.) не должно превышать 0,02 мас. %.

Кроме того, технико-экономические показатели электролитического получения алюминия во многом зависят от состава электролита, который определяется не только наличием основных добавок, но и содержанием примесей тугоплавких металлов. По данным [374, 375, 376] содержание в электролите 100 ppm каждой из примесей снижают выход по току: ванадия V – на 0,65÷2,05%; титана Ti – на 0,42÷0,75 %; галлия Ga — на ~1%; фосфора P – на 0,95÷1,03%.

Таким образом, приложение технологии борирования алюминия к электролизу криолитоглиноземных расплавов с применением анодов из нефтяного кокса с высоким содержанием ванадия позволит сохранить достигнутые показатели качества алюминия и технико-экономические показатели процесса. Вместе с тем, повышенное содержание ванадия в алюминии и выведение его из состава металла в виде боридов VB_2 позволяет ожидать формирования на подине надежного сплошного слоя малоподвижной Al- ванадий- титан-боридной суспензии ($Al - VB_2 - TiC - AlB_2 - TiB_2 - TiC$). То есть, реализуется технология смачивания алюминием углеродного катода. При стандартном качестве алюминия технико-экономические показатели процесса электролиза на действующих электролизерах в перспективе могут быть повышены (выход по току, расход электроэнергии, снижение расходов на

материалы). Кроме того, данная технология может стать основой для проектирования электролизеров нового поколения с дренированным катодом.

По данным ЦЗЛ КЭЗ, содержание V ванадия в свежем и фторированном глиноземе практически не отличается и составляет в среднем незначительную величину – около 10 ppm (0,0010 мас. %). Поступления ванадия из других сырьевых источников (фтористый алюминий, жидкий и твердый электролит, свежий криолит, сода и др.) не превышает этих значений. При их относительно малом удельном расходе при электролизе, поступление ванадия с ними незначительно и ими можно пренебречь. Поэтому именно высокое содержание ванадия V в нефтяном коксе, который является основным компонентом при производстве анодных блоков, будет определять качество алюминия. В этой связи, необходимо было предварительно расчетным путем определить возможное поступление ванадия из основных источников – глинозема и анодов.

4.2.1 Расчет поступления ванадия в электролизер

Согласно технической документации анодной фабрики КЭЗ, допустимое содержание ванадия V в нефтяном прокаленном коксе поставками из России (кокс РФ) не более 350 ppm. Нефтяной прокаленный кокс ТОО «УПНК-ПВ» содержит до 800 ppm ванадия, что превышает допустимое по действующим ТУ в 2 – 2,5 раза.

Для расчета предполагаемых концентраций ванадия в алюминии и необходимых количеств борсодержащих компонентов для удаления его из металла использованы следующие исходные данные:

Параметры	Единицы	Значения	Источник данных
Сила тока, А	Ампер	325 000	Фактическая
Выход по току	доля %	0,93	Расчет и факт
Производительность электролизера	кг/сут Al	2437	Расчет и факт
Уд. расход глинозема на производство Al	кг/т Al	1915*	Факт
Уд. расход нетто анода обычного	кг/т Al	450*	Факт
Уд. расход нетто анода УПНК	кг/т Al	490	Предполагаемый
Доля перехода ванадия из анода в Al	доля %	0,8	Техн. литература
Доля перехода ванадия из глинозема в Al	доля %	0,8	Техн. литература
Содержание V в огарках обычных анодов	ppm	195*	Анализ ЦЗЛ КЭЗ
Содержание V в огарках анодов УПНК	ppm	330*	Анализ ЦЗЛ КЭЗ
Содержание V в нефтяном коксе РФ	ppm	277*	Анализ ЦЗЛ КЭЗ
Содержание V в нефтяном коксе УПНК	ppm	725*	Анализ ЦЗЛ КЭЗ
Усвоение бора	доля %	0,65	Предполагаемое
* - средние значения			

Поступления ванадия в анод из кокса V_A и в электролизер из анода $V_{Э}$ при применении различных коксов можно рассчитать по выражениям:

- Доля ванадия в аноде $V_A = D_{кпо} \times V_{кпо}$, ppm
- Поступление ванадия из анода в электролизер

$$V_{Эл} = (0,66 \times V_{Кокс} + 0,14 \times V_{Пек} + 0,20 \times V_{Огар}) \times P_{AN} \times K_{V-Al} \times 10^{-6}, \text{ кг/т}$$

$$V_{Э} = V_{Эл} \times P_{Al}, \text{ кг/сут},$$

где, V_A - доля поступающего ванадия в анод из его компонентов, ppm; $V_{Эл}$ – количество поступающего ванадия в электролизер из анода, кг/т; $D_{кпо}$ – доля компонентов в обожженном аноде; $V_{кпо}$ - доля ванадия в Коксе-Пеке-Огарке, ppm; P_{AN} – удельный расход анода нетто; K_{V-Al} – коэффициент перехода ванадия в металл; $V_{Э}$ – количество поступающего ванадия в электролизер из анода, кг/сут; P_{Al} – суточная производительность электролизера.

Результаты расчета поступления ванадия в электролизер и необходимого количества борсодержащих компонентов для удаления ванадия из алюминия приведены в Таблица 4.6.

Таблица 4.6 – Расчет поступления ванадия в алюминий и борсодержащих компонентов для удаления ванадия из алюминия

Анод	Материал	Доля в аноде	Кол-во V	Доля V в аноде	Переход ванадия и бора в алюминий	
					ppm	ppm
Обычный	Кокс	0,66	277	182,82	0,066	0,160
	Пек	0,14	2	0,28	0,0001	0,0002
	Огарок	0,20	195	39	0,014	0,034
	Анод	1		222,1	0,080	0,195
УПНК	Кокс	0,66	725	478,5	0,188	0,457
	Пек	0,14	2	0,28	0,0001	0,0003
	Огарок	0,20	330	66	0,026	0,063
	Анод	1		544,78	0,214	0,521
Количество V для борирования, по разности ΔV					0,134	0,326
Необходимое количество бора стехиометрическое (для борирования ванадия $V + 2B = VB_2$)					0,057	0,138
Общее усвоение бора, %					65	
в т. ч. алюминием $Al + 2B = AlB_2$					40	
в т. ч. примесями $V + 2B = VB_2$ и $Ti + 2B = TiB_2$					25	
Кол-во бора с учетом расхода на примеси V и Ti					0,227	0,553
Кол-во H_3BO_3 с учетом расхода на примеси V и Ti					1,3	3,2
Кол-во $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ с учетом расхода на примеси V и Ti					1,5	3,7

Согласно расчетам, в анод из кокса поступает 80-90% ванадия от его общего содержания. В электролизер ежесуточно поступает ванадия около 200 г при использовании обычных анодов и около 500 г при использовании анодов УПНК. Отметим также, что расчетные значения

перехода ванадия из исходных компонентов в анод близки среднему содержанию ванадия, установленному анализами ЦЗЛ КЭЗ.

Таблица 4.7 – Сравнительные результаты расчета и анализов

Анод	Ванадий в анодах, ppm	
	Расчет	Анализ ЦЗЛ
Обычный	222	226*
УПНК	545	590**
* среднее значение за 2015 год		
** среднее значение за 2016 год		

Полученные данные по дозированию борсодержащих компонентов в электролизер рассчитаны по разности поступления ванадия от анодов из кокса УПНК и РФ, т.е. по избыточному поступлению ванадия в металл. Поскольку поступление ванадия из глинозема в обоих случаях неизменно, полученные данные можем использовать в практике борирования:

- Дозировка 3 кг в сутки борной кислоты H_3BO_3 или
- Дозировка 4 кг в сутки буры $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$.

Предполагается, что эта дозировка адекватна стационарной динамике поступления и потерь бора из электролизера после начального периода, в течение которого бор насыщает все компоненты рабочего пространства – футеровка, настыль, гарнисажи, осадки, алюминий, электролит. В начальный период дозировки, который определяется экспериментально по динамике концентрации бора в алюминии, количество борсодержащих компонентов увеличивается на 10-30%.

Программой испытаний продолжительностью 3 (три) месяца предусматривалось полное оснащение опытных электролизеров анодами УПНК. На 3-х из них предполагалось борирование расплавов, на других 3-х опытных ваннах - только наблюдение за динамикой содержания ванадия в алюминии. В качестве свидетелей выбраны 3-и электролизера с обычными анодами.

Аноды	Электролизеры	Борсодержащие добавки	Дозировка
Опытные с коксом УПНК	701	Борная кислота H_3BO_3	3 кг/сутки
	702		
	703	Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	4 кг/сутки
Опытные с коксом УПНК	201, 202, 203	-	-
Стандартные с коксом РФ	728, 729, 730	-	-

Отдачу борной кислоты и буры в соответствии с расчетной дозировкой осуществляли вручную с помощью мерных емкостей 1,5 и 2 кг два раза в сутки под пробойники. Борсодержащая доза поступала непосредственно в электролит после срабатывания пробойника электролитной корки.

4.2.2 Результаты испытаний

Технологические параметры

Основные технологические параметры на опытных ваннах – уровень металла (21 см), уровень электролита (16 см), криолитовое отношение $2.2 \pm 0,2$ и уставка рабочего напряжения (4,0 В) соответствовали средним значениям по бригадам и параметрам технологической инструкции по эксплуатации. Технологический режим во время зачетных испытаний оставался устойчиво стабильным.

Основные технологические параметры на опытных ваннах и электролизерах-свидетелях за период испытаний для удобства анализа подвергнуты статистической обработке (Таблица 4.8). Весь массив данных различных параметров за 3 месяца работы представлен в виде средних значений

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{1}{n} (x_1 + \dots + x_n) \quad (4.1)$$

с учетом среднеквадратичного отклонения s в соответствии с ГОСТ Р 8.736-2011 по формуле

$$s = \sqrt{\frac{n}{n-1} \sigma^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.2)$$

где, σ^2 – дисперсия; x_i – i -й элемент выборки; n – объем выборки; \bar{x} – среднее арифметическое выборки.

То есть, проводилась оценка среднеквадратического отклонения случайной величины x относительно её математического ожидания на основе несмещённой оценки её дисперсии.

Таблица 4.8 – Основные технологические показатели за 3-х месячный период испытаний

№ эл-ра	U _{рабочее} , В			Выход по току, %	T _{эл-та} , °С		Расход AlF ₃ , кг/т Al		Кол-во пены, кг/т Al		ΔU _{катод} , мВ	
	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s
701	3,99	0,002	93,2	0,00	951	2,1	17,6	2,3	3,4	1,3	306	4
702	4,00	0,003	92,4	0,00	952	0,6	18,5	0,8	3,5	1,4	317	2
703	3,99	0,003	92,4	0,04	953	2,0	20,9	3,3	3,5	1,4	315	4
728-730	3,99	0,002	93,0	0,00	953	1,5	20,8	1,6	3	1,3	335	7
201-203	4,00	0,001	92,7	0,02	951	0,6	18,2	1,1	4,1	0,8	340	7

Одним из показателей устойчивой работы электролизеров является стабильность рабочего напряжения. За весь период испытаний на ваннах №№ 701-703 отклонение рабочего напряжения от уставки не превышало 3,0 мВ, т.е. находилось в границах зоны уставки регулирования. При этом значительные шумы и волнение металла отсутствовали, а средние значения были несколько ниже, чем на ваннах свидетелей (Таблица 4.9).

Таблица 4.9 – Шумы и волнения на опытных ваннах и ваннах свидетелях за период апрель-июнь

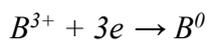
Месяц испытаний	Шум, мВ				Волнение, мВ			
	Опытные 701-703		Свидетели 728-730		Опытные 701-703		Свидетели 728-730	
	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s
1	9,1	0,2	10,8	0,9	3,5	0,2	4,7	0,5
2	9,3	0,2	10,3	0,7	3,9	0,2	4,4	0,6
3	9,5	0,2	10,4	0,6	4,4	0,0	4,4	0,2
Среднее за период	9,2	0,2	10,4	0,5	3,7	0,2	4,5	0,2

Температурный режим на ваннах также был достаточно стабильным и не превышал обычных технологических изменений.

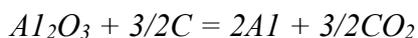
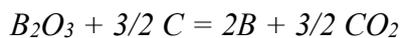
Динамика содержания ванадия и бора

Прежде всего рассмотрим изменение концентрации в алюминии и электролите основных элементов, участвующих в испытаниях высокосернистых коксов в течение 3 месяцев испытаний (Рисунок 4.5 – Рисунок 4.7).

Характер динамики начального периода для всех опытных электролизеров различный и связан с поиском оптимального способа дозировки бора. На ванне 701 отдачу борной кислоты H_3BO_3 осуществляли сразу под пробойники АПГ, при которой бор поступал непосредственно в электролит. При этом борная кислота (оксид бора) растворялась в электролите и бор восстанавливался на поверхности алюминиевого катода с предпочтениями процесса над восстановлением алюминия:



$$E^0_{B^{3+}/B} = -0,626 \text{ В.}$$



$$E^0_{Al^{3+}/Al} = -1,154 \text{ В}$$

Отклик на такой способ отдачи борсодержащего сырья очевидный и, возможно, избыточный при стартовой дозировке 6 кг/сутки. Содержание бора в алюминии резко возросло до 140 ppm, а ванадия снизилось со 140 до 50 ppm. В этой связи отдача H_3BO_3 была сокращена, а затем в два этапа выведена до планируемой расчетной дозы 3 кг/сутки.

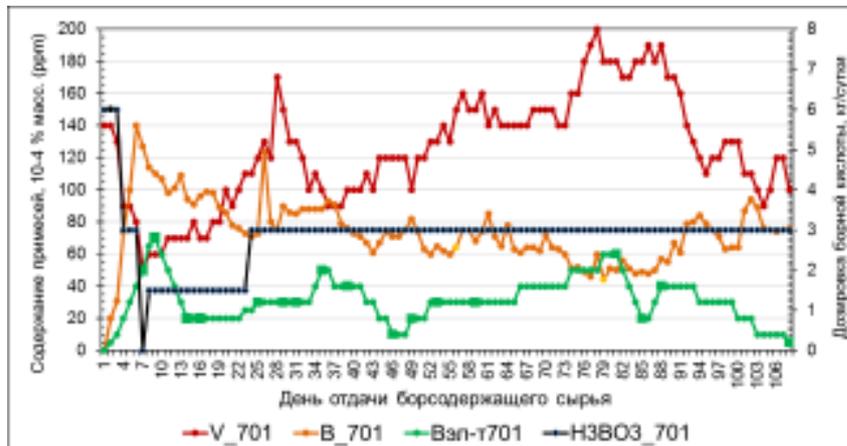


Рисунок 4.5 – Динамика дозирования H_3BO_3 и содержания V и B в расплавах электролизера 701

На ванне 702 отдачу борной кислоты H_3BO_3 начинали с помощью так называемых алюминиевых «блинов», которые изготавливались предварительно заливкой дозы борной кислоты внутрь алюминиевой капсулы. При отдаче «блинов» в электролизер борная кислота попадала непосредственно на подину под слой алюминия с последующим восстановлением металлом:



Процесс металлотермического восстановления, растворения бора и распределения по объему в алюминии более длительный и равномерный, чем электрохимическое восстановление. Поэтому нарастание концентрации бора и снижение содержания ванадия в алюминии более плавные и приемлемые для промышленных испытаний.

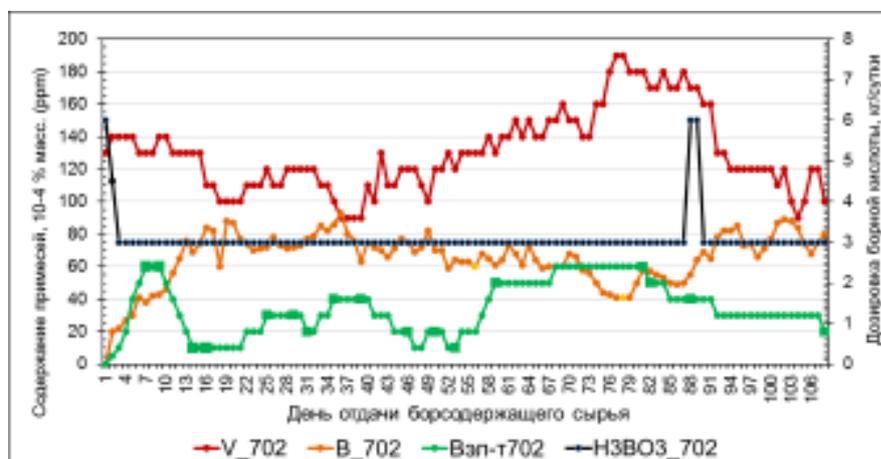


Рисунок 4.6 – Динамика дозирования H_3BO_3 и содержания V и B в расплавах электролизера 702

Следует отметить, что в обоих случаях динамика концентрации бора в электролите одинаковая, что свидетельствует о быстром перераспределении бора между объемами расплавок.

На электролизере 703 отдачу буры $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ производили также с помощью алюминиевых «блинов», но только в течение 30 суток, после чего осуществляли наблюдение за изменением концентрации ванадия и бора в расплавах.

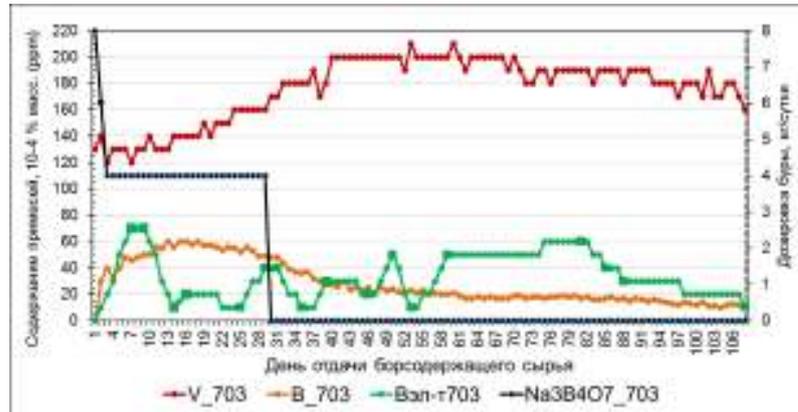


Рисунок 4.7 – Динамика дозирования бору и содержания ванадия и бора в расплавах электролизера 703

Более всего обращает на себя внимание общая особенность для электролизеров 701 и 702, которая заключается в зеркальной динамике концентраций бора в алюминии по отношению к концентрациям бора в электролите и ванадия в алюминии. Удобнее всего эту особенность наблюдать на обобщенном графике изменения концентраций этих элементов Рисунок 4.8.

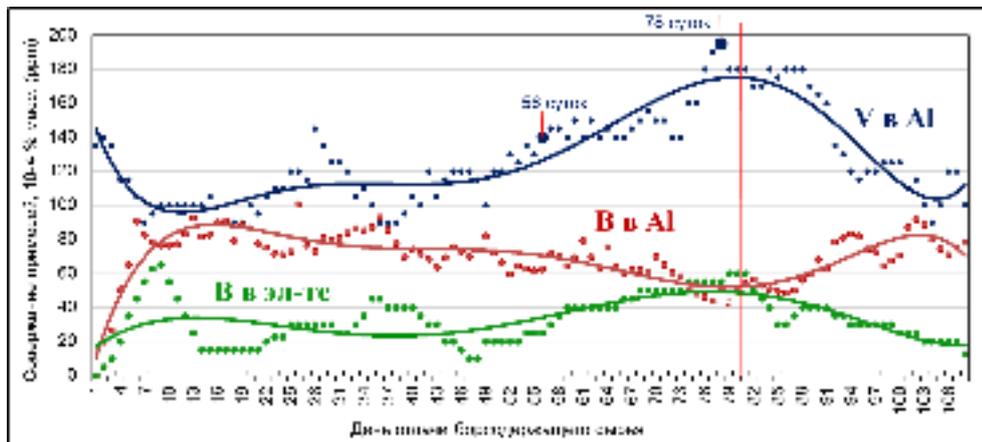


Рисунок 4.8 – Динамика содержания элементов в расплавах опытных электролизеров 701 и 702 (полиномные линии средних значений по группе)

После 2-х недельного начального этапа борирования расплава алюминия при постоянной дозировке борной кислоты 3 кг/сутки, концентрация В в алюминии начинает уменьшаться, а ванадия V логично увеличиваться. Понижительная динамика для бора продолжалась в течение 80 суток испытаний и связана, по-видимому, с распределением бора в объеме рабочего пространства ванны. Точнее – с выравниванием градиента концентрации между всеми компонентами шахты: углеродная футеровка, гарниссажи, настыли, осадки, расплавы алюминия и электролита. Именно этим объясняется увеличение содержания бора в электролите одновременно с его уменьшением в алюминии. Причем, процесс выравнивания концентраций бора, и, видимо, любых других посторонних элементов, при постоянной дозировке инерционен:

- Рост содержания бора в электролите к 80 суткам с 20 до 60 ppm сменяется в последующий период снижением к исходному содержанию;

- Снижение содержания бора в алюминии к 80 суткам от 80 до 50 ppm сменяется в последующий период увеличением к исходному содержанию.

Поэтому содержание бора в алюминии 80 ppm и в электролите 20 ppm можно считать концентрациями насыщения бора при суточной дозировке 520 грамм (в пересчете на бор). От этих концентраций полностью зависит динамика содержания ванадия в алюминии. После стабилизации этой функциональной зависимости концентрация насыщения ванадия V в алюминии устанавливается на уровне 100-120 ppm. При этом перераспределение ванадия в рабочем пространстве происходит по-разному для его компонентов. На рисунке ниже по результатам анализа ЦЗЛ представлена 3-х недельная динамика ванадия в компонентах рабочего пространства ванны. На Рисунок 4.8 этот период отмечен точками 56 и 78.

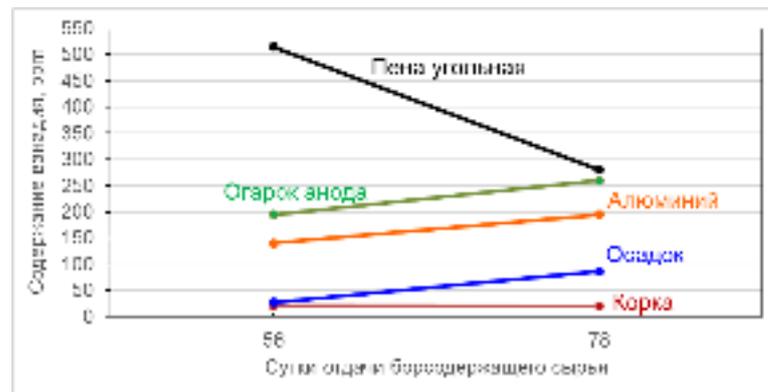


Рисунок 4.9 – Перераспределение ванадия в рабочем пространстве ванны (средние значения для ванн 701 и 702)

В электролитной корке количество ванадия практически не изменяется и соответствует его концентрации насыщения в расплаве электролита 20 ppm. С увеличением содержания ванадия в алюминии пропорционально увеличивается его содержание в огарке анода и в осадке, и наоборот уменьшается в угольной пене. То есть, с переходом процесса борирования в стационарный режим, содержание ванадия в угольной пене и угольном аноде сближается и находится практически на одном уровне. Такое поведение примесей по отношению к углероду авторы [286] объясняли ступенчатым характером восстановления V_2O_5 через несколько ступеней окисления от VO_2 к V_2O_3 с образованием с трехфтористым бором комплексных соединений типа $VO_2 \cdot BF_3$. Такие комплексы остаются поверхностно-активными к угольным материалам и, следовательно, могут накапливаться в угольной пене, на поверхности и в порах углеродных анодов.

Подтверждением перераспределения бора в рабочем пространстве шахты и инерционности этого процесса электролизера служит также динамика его концентраций в электролизере 703.

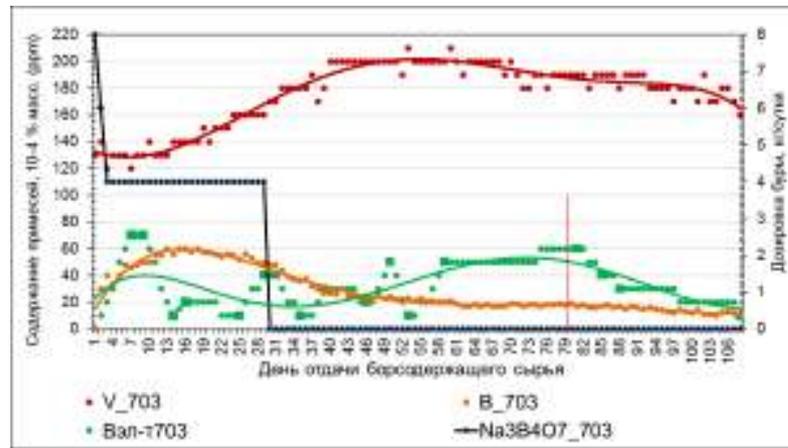


Рисунок 4.10 – Динамика дозирования буры и содержания ванадия и бора в расплавах электролизера 703 (полиномные линии средних значений)

После прекращения отдачи бора в ванну его содержание в алюминии монотонно и логично уменьшается к окончанию испытаний до 20 ppm. Наоборот, концентрация бора в электролите к 80 суткам наблюдения увеличивается до 60 ppm, т. е. до концентрации его в электролизерах 701 и 702, в которых осуществлялась дозировка бора. Это говорит о том, что общее снижение концентрации бора в рабочем пространстве ванны происходит путем перераспределения его через электролит. И это логично, поскольку именно из электролита происходит непрерывное восстановление бора на алюминиевом катоде. Именно непрерывное уменьшение содержания бора в слое электролита требует выравнивания градиента концентраций в рабочем пространстве и рециркуляции бора по его составляющим. При отсутствии новых поступлений бора в ванну его циркуляция происходит до полного удаления бора или его соединений с выливаемым алюминием.

Таким образом, технология борирования расплавов промышленных электролизеров в течение 108 суток показала свою эффективность компенсации избыточного поступления ванадия в алюминий из обожженных анодов, изготовленных с применением высокосернистых коксов с высоким содержанием ванадия. Поступление в 320 кА электролизер V с его содержанием в анодах около 600 ppm обеспечивает переход в алюминий до 200-220 ppm ванадия, что было подтверждено испытаниями на электролизерах 201, 202 и 203.

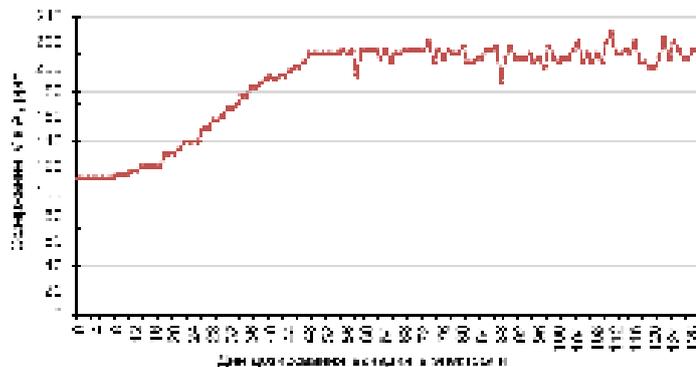


Рисунок 4.11 – Динамика содержания ванадия в алюминии на опытных электролизерах 201-203 (средние значения) без борирования расплавов

Борирование расплавов на опытных электролизерах 701-702 с дозировкой 3 кг/сутки борной кислоты H_3BO_3 позволило стабилизировать содержание:

- Ванадия в алюминии – 100-120 ppm
- Бора в электролите – около 20 ppm
- Бора в алюминии – около 80 ppm.

Концентрации этих элементов соответствуют стандартам качества на алюминий и позволяют осуществлять стабильную технологию электролиза.

Вместе с тем, в процессе испытаний производилось наблюдение за потерями напряжения в подине, поскольку предполагалось, что технология микроборирования примесей тугоплавких металлов и удаления их из алюминия суть технологии создания на подине смачиваемого алюминием слоя.

4.2.3 Потери напряжения в катодe

На Рисунок 4.12 представлены результаты плановых измерений перепадов напряжения в подине электролизеров опытных и свидетелей с начала текущего года до начала работы и с учащенным периодом замеров $\Delta U_{\text{под}}$ в течение испытаний технологии борирования.



Рисунок 4.12 – Динамика потерь напряжения в катодe опытных электролизеров и ванн-свидетелей (средние по группам)

Потери напряжения в катодe электролизеров-свидетелей с начала года и в течение периода испытаний практически не изменялись и находились в пределах 330-340 мВ. Для опытных электролизеров очевидным является рост перепадов напряжения в катодe с начала года (до начала испытаний), что связано, по-видимому, с естественным процессом «старения» углеродной футеровки.

С началом установки анодов с повышенным содержанием ванадия на обеих группах опытных ванн потери напряжения в катодe стали уменьшаться. Связи этого тренда с таким интегральным параметром, как температура электролита, не наблюдается. За весь период испытаний колебание температуры в обеих группах электролизеров находилось в пределах $\pm 2^\circ\text{C}$. Поэтому, для проверки и подтверждения выводов предыдущих испытаний на Российском

алюминиевом заводе о возникновении на катоде густой карбид-боридной суспензии, поиск причин понижательной тенденции $\Delta U_{\text{под}}$ производили именно в последствиях борирования примесей тугоплавких металлов в алюминии.

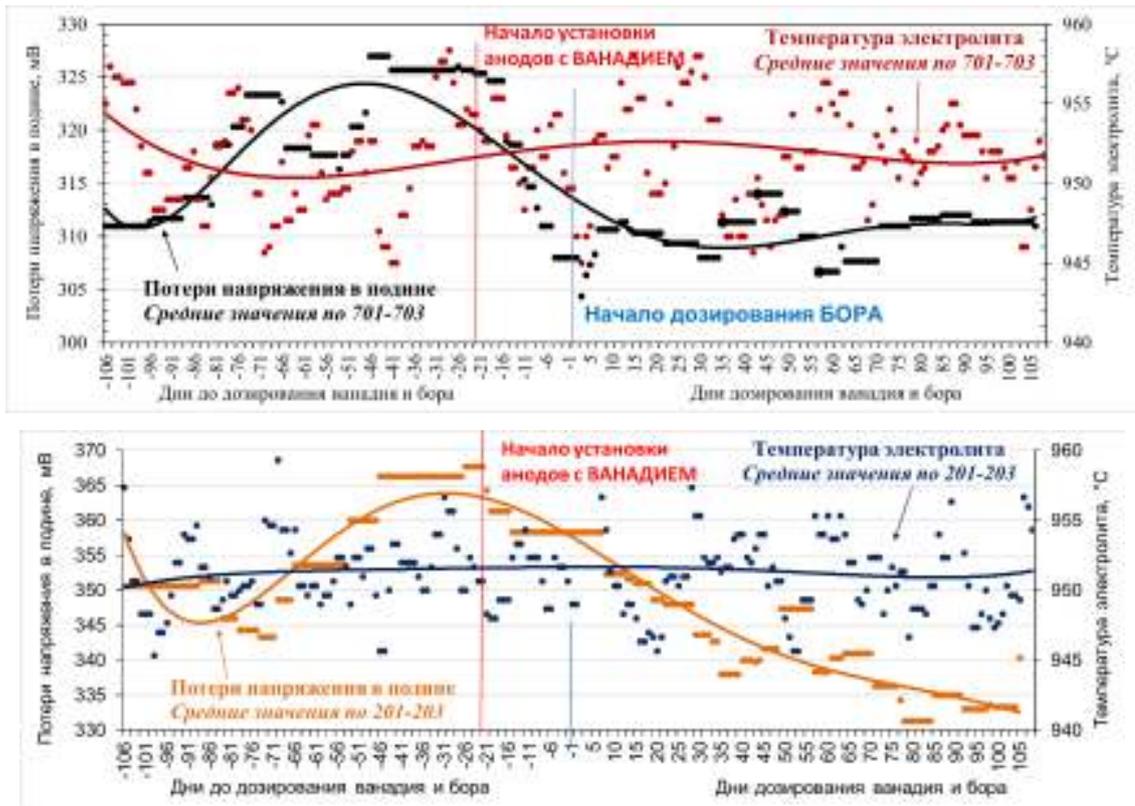


Рисунок 4.13 – Динамика потерь напряжения в катоде и температуры электролита опытных групп электролизеров 701-703 и 201-203 (полиномные линии средних значений по группам)

При совмещении динамики потерь напряжения в катоде с динамикой концентраций ванадия в алюминии на группе ванн 701-703 можно отчетливо наблюдать, что снижение $\Delta U_{\text{под}}$ на 20 мВ сразу после установки первых анодов УПНК продолжается только до начала введения в ванну борной кислоты.



Рисунок 4.14 – Динамика потерь напряжения в катоде и содержания элементов опытных электролизеров 701, 702 и 703 (средние значения по группе)

После начала борирования $\Delta U_{\text{под}}$ опытных ванн стабилизируется и практически не изменяется до конца испытаний.

По-другому понижающая тенденция перепадов напряжения развивается в подине опытной группы 201-203, в которой осуществлялось наблюдение за динамикой концентрации ванадия в алюминии без его борирования.

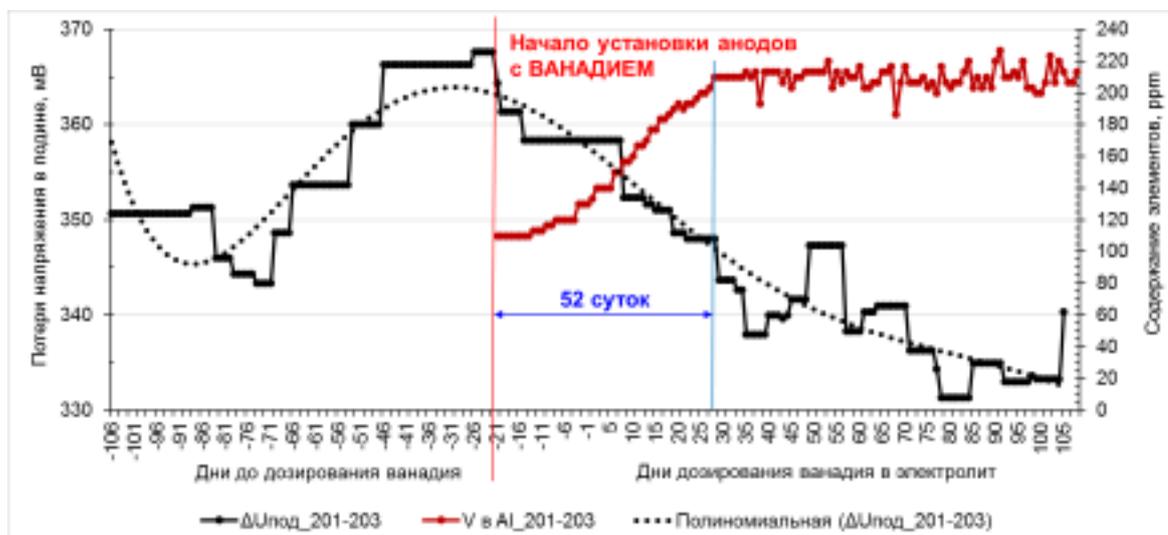


Рисунок 4.15 – Динамика потерь напряжения в катодной подине и содержания ванадия электролизеров-свидетелей 201, 202 и 203 (средние значения по группе)

После установки первых анодов УПНК и ростом содержания V в алюминии, снижение $\Delta U_{\text{под}}$ продолжалось с 368 до 344 мВ в течение 50-55 суток или со скоростью 0,5 мВ/сутки. Последующая стабилизация концентрации ванадия в расплавах привела к замедлению скорости снижения потерь напряжения в подине до 0,2 мВ/сутки. На конечном этапе испытаний $\Delta U_{\text{под}}$ стабилизировалось на уровне 335 мВ.

Ниже итоговые результаты наблюдения за $\Delta U_{\text{под}}$ представлены в табличной форме.

Таблица 4.10 – Потери напряжения в катодной подине опытных электролизеров и ванн-свидетелей

Группа электролизеров		Потери напряжения в катодной подине, мВ				Итог $\Delta U_{\text{под}}$
		До начала испытаний	В течение испытаний			
			Установка анодов	Начало борирования	Окончание борирования	
Свидетели	728-730	336 → 330	330	332 – 340	330	0
Опытные с борированием	701-703	311 → 327	327	308	311	-16
Опытные без борирования	201-203	348 → 368	368	358	335	-33

Эти результаты дают основания предполагать, что в течение борирования примесей тугоплавких металлов на поверхности углеродной подины образуется борид-карбидный слой суспензии и/или покрытия, которые обладают смачивающими свойствами по отношению к алюминию. Об этом свидетельствует уменьшение перепадов напряжения в катодной подине на 16-33 мВ, соответствующие потерям в тонкой электролитной прослойке между алюминием и не смачиваемой подиной.

Кроме того, смачивание подины алюминием предполагает уменьшение распространения подовых настывлей под проекцию анодного массива. На Рисунок 4.16 представлены усредненные результаты измерения формы рабочего пространства (ФРП) опытных электролизеров 701 и 702.

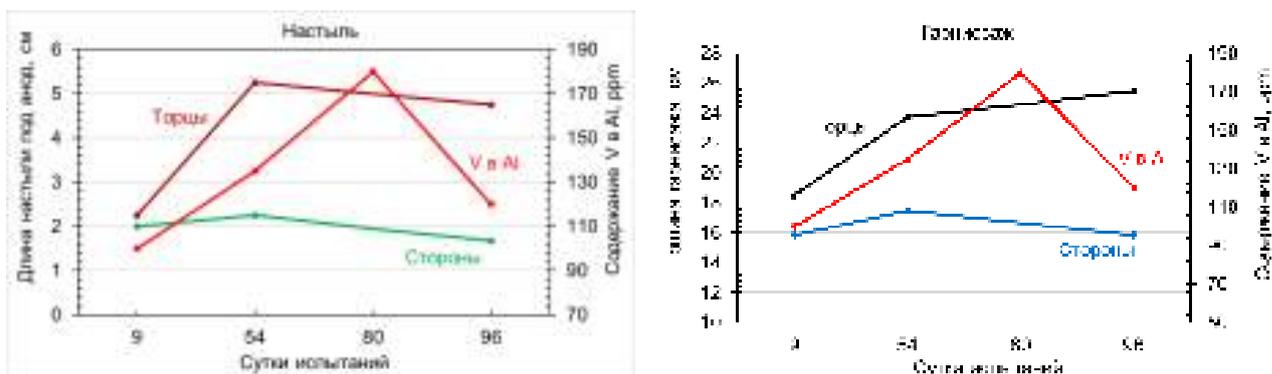


Рисунок 4.16 – Параметры ФРП опытных ванн 701-702 (средние значения)

Эти наблюдения свидетельствуют о тенденции к уменьшению распространения настывлей под анод после насыщения рабочего пространства ванадием и его соединениями. Поскольку эти процессы инерционные, снижение длины настывлей и в торцах, и по сторонам ванны начинается после некоторого повышения концентрации ванадия в алюминии.

Для размеров гарниссажей явная реакция на введение в электролит ванадия и его борирование не наблюдается, поскольку отсутствует взаимозависимость между этой операцией и смачиваемостью гарниссажей расплавами алюминия и электролита.

Таким образом, в условиях избыточного поступления ванадия в электролизер, формирование смачиваемого алюминием покрытия из карбидов ванадия VC_{1-x} развивается лавинообразно, что отражается на динамике потерь напряжения в подине. Но при поступлении в электролизер бора и последующего образования тугоплавких частиц боридов с высокой удельной массой, на поверхности катода образуется Al-ванадий-титан-боридная суспензия ($Al - AlB_2 - VB_2 - TiB_2 - CrB_2 - MnB_2$). Вязкая малоподвижная MeB_2 -суспензия, смачиваемая алюминием, частично блокирует доступ потоков ванадия к углеродной подине. Этот эффект отражается в установившемся режиме работы смачиваемого алюминиевой подушкой катода и в инструментально фиксируемой стабилизации динамики потерь напряжения в подине после начала борирования расплавов (Рисунок 4.14).

Перемешивание, циркуляция металла частично возвращает карбид-боридные соединения из суспензии в объем расплава с потерями на растворение в алюминии [314, 315]. Для подтверждения этих исследований, параллельно с отбором проб из объема алюминия отбирались пробы от нижних слоев металла с помощью специального малообъемного заборника на длинной ручке. На Рисунок 4.17 представлены сравнительные результаты анализов этих проб.

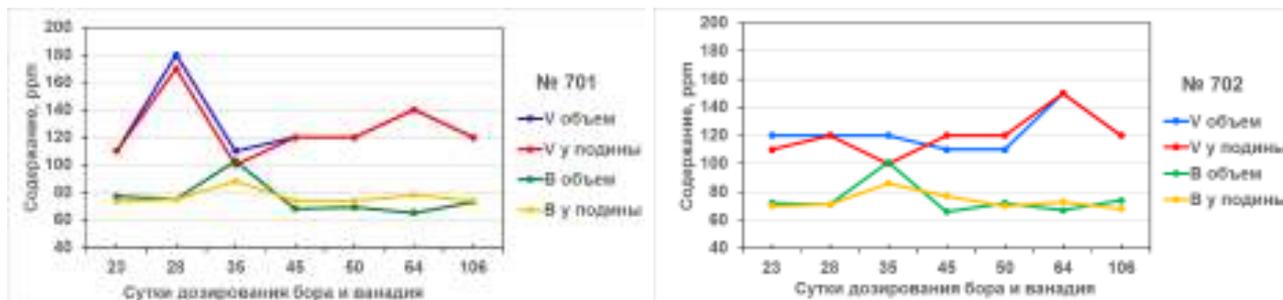


Рисунок 4.17 – Динамика концентраций В и V в объеме и прикатодном слое алюминия

Через 45 суток после начала испытаний содержание ванадия и бора в объеме и в прилегающих к подине слоях алюминия выравнивается. Можно только говорить о незначительно более высоком содержании бора в прикатодном металле ванны №701, что может указывать на превалирующее присутствие в этих слоях диборидов ванадия и других Me, в соответствии с их стехиометрией MeB_2 . То есть, эти результаты подтверждают лабораторные исследования о выравнивании состава алюминия перемешиванием его объема, а также указывают на незначительную толщину прикатодной суспензии $Al - MeB_2 - MeC$.

Очень важно заметить, что, по результатам многочисленных исследований, общепринятым считается мнение о реализации смачивания частиц $MeB_2 - MeC$ алюминием через тонкий микрослой алюминидов этих металлов типа $MeAl_3$ [316, 317, 318]. Эти соединения образуются на поверхности тугоплавких боридных и карбидных частиц при наличии существенных количеств растворенного Me в составе алюминия. Кроме того, фаза $MeAl_3$ метастабильна и растворяется при длительной выдержке [319]. Это означает, что в условиях длительного нахождения в электролизере, растворяются в алюминии не только частицы карбидов и боридов, но постоянно обновляется слой алюминидов $MeAl_3$ (например, VAl_3 , $TiAl_3$) на их поверхности.

Таким образом, с одной стороны, перемешивание и частичное растворение смачиваемых алюминием частиц MeC , MeB_2 и алюминидов $MeAl_3$ поддерживает баланс (не накопление) примесей тугоплавких металлов на стабильном уровне, а с другой – не позволяет увеличиваться слою суспензии на поверхности подины. Но главное – тонкий слой алюминидов $MeAl_3$ на карбид-боридной суспензии в целом выравнивает ее смачивающие свойства по площади и объему, независимо от состава.

Очевидно, что различная динамика потерь напряжения в катодах электролизеров, находящихся под наблюдением в период испытаний, будет также различаться после прекращения борирования и замены анодов УПНК с высоким содержанием ванадия на обычные аноды. Эта замена после испытаний производилась в течение примерно 30 суток. Замеры перепадов напряжения в катоде на всех ваннах производилось по графику 2 раза в месяц. На Рисунок 4.18 представлены результаты этих измерений до конца года.

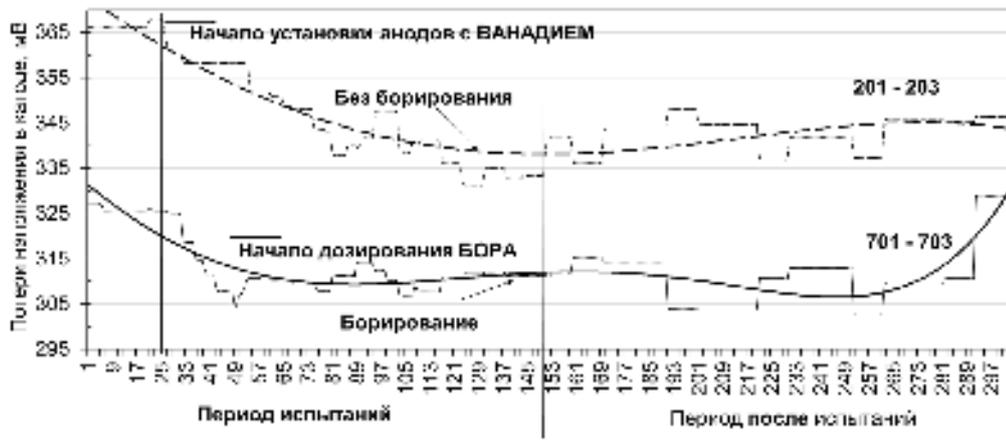


Рисунок 4.18 – Динамика потерь напряжения в катоде опытных электролизеров и ванн-свидетелей (средние значения и их полиномные линии по группам)

На группе 701-703 производилось борирование примесей тугоплавких металлов в алюминии, в том числе вводимого с анодами УПНК ванадия (Рисунок 4.12 и Рисунок 4.14). Стабильная динамика потерь напряжения, установившаяся после начала борирования, продолжалась в течение 140 суток после окончания испытаний и дозирования бора в расплавы. Очевидно, что, в этот последующий период после формирования, малоподвижная Al-карбид-боридная суспензия ($Al-VB_2-VC-AlB_2-TiB_2-TiC$) сохранялась на поверхности подины, обеспечивая смачивание катода алюминием и поддерживая стабильным установившийся уровень $\Delta U_{\text{под}}$. И только после этого периода в последний месяц наблюдений перепад напряжения в подине стал резко увеличиваться с 310 до 330 мВ, что связано с растворением и удалением суспензии с поверхности катода.

На группе 201-203 осуществлялось только наблюдение за динамикой концентрации ванадия в алюминии, вводимого в расплавы через аноды УПНК (Рисунок 4.12 и Рисунок 4.15). Борирования алюминия не производилось. После прекращения испытаний и замены анодов УПНК на обычные, потери напряжения в подине стали медленно и стабильно увеличиваться в течение 250 суток от 335 до 346 мВ. Такая динамика $\Delta U_{\text{под}}$ может быть объяснена только медленной деградацией-растворением V-C карбидного, смачиваемого алюминием, слоя на поверхности катода.

4.2.4 Механизм формирования смачиваемой поверхности катода

Специфическое поведение ванадия и формирование Al-карбид-боридной суспензии ($Al-MeB_2-MeC$) на поверхности подины требуют более детального изучения этих явлений в расплавах и прикатодном пространстве.

Исследования в промышленных условиях проводились на Казахстанском электролизном заводе (АО «КЭЗ»). Анализ последствий дозирования ванадия подвергался весь парк электролизеров с выделением двух групп – электролизеры 1 и 2 очереди. Обозначение очередей по порядку их строительства и, соответственно, по сроку их службы.

Результаты дозирования ванадия в расплав алюминия через обожженные аноды представлены за 13-ти месячный период наблюдений (Рисунок 4.19). На этапе 1 дозировка V реализована составлением смешанного рецепта сухой коксовой шихты из ординарных коксов РФ с малым содержанием ванадия (до 350 ppm) с коксами УПНК с высоким содержанием ванадия (до 800 ppm). Аноды, изготовленные по рецепту *кокс РФ : кокс УПНК = 1 : 1*, устанавливались на все электролизеры завода. Соответственно, поступающий в ванну ванадий в виде V_2O_5 растворялся в электролите с последующим восстановлением на поверхности алюминиевого катода:



Восстановление этих оксидов на алюминиевом катоде, согласно стандартным потенциалам разложения, происходит одновременно с разрядом алюминия. Это означает, что основной поток ванадия (примесей тугоплавких Me вообще) после восстановления направлен в объем алюминия (поток I), где он взаимодействует до образования метастабильных алюминидов типа VAl_3 , частично растворяющихся при длительной выдержке в жидком алюминии [319], частично под воздействием гравитации оседающих на поверхность подины. Поэтому в отсутствие бора, ванадий и примеси тугоплавких металлов находятся в объеме алюминия в основном в атомарном виде. При этом концентрация ванадия в алюминии всех электролизеров растет до 180 ppm (Рисунок 4.19), что приближается к допустимому 200 ppm (ГОСТ 11069-2001 «Алюминий первичный. Марки»).

В этой связи, на этапе 2 принято решение об изготовлении анодов отдельно из коксов РФ ($V \sim 220$ ppm) и коксов УПНК ($V \sim 720$ ppm) в объеме по $\frac{1}{2}$ от всего необходимого количества для обеспечения производства. Соответственно изменялось содержание ванадия в алюминии этих электролизеров (Рисунок 4.19).

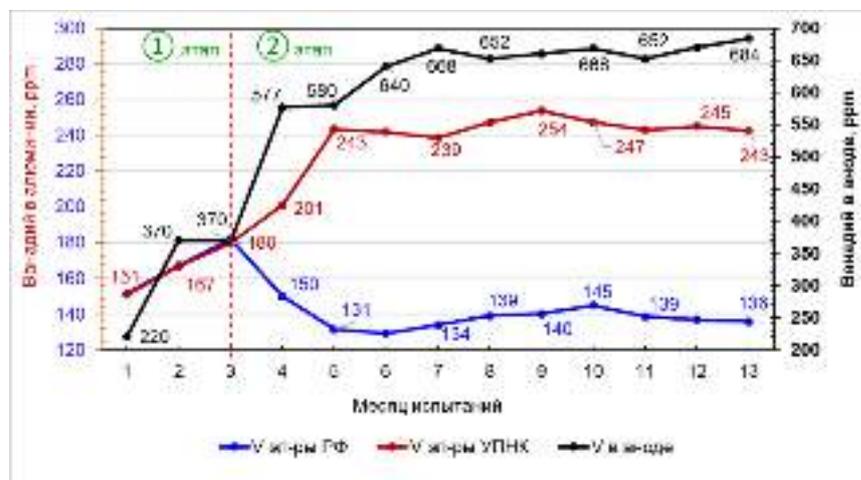


Рисунок 4.19 – Динамика содержания ванадия в анодах и Al (средние значения по группам)

Выпуск сортового металла обеспечивался шихтовкой (смешиванием) алюминия с низким и высоким содержанием ванадия.

Доступ потока I ванадия (восстановленного на алюминиевом катоде) к углеродной подине ограничивается электролитной прослойкой между алюминиевой подушкой и углеродными блоками. Поэтому именно из объема алюминия происходит перераспределение ванадия во все компоненты рабочего пространства электролизера (электролит, гарнисаж, настыль, осадки, углеродные аноды, угольная пена и потери в виде газов).

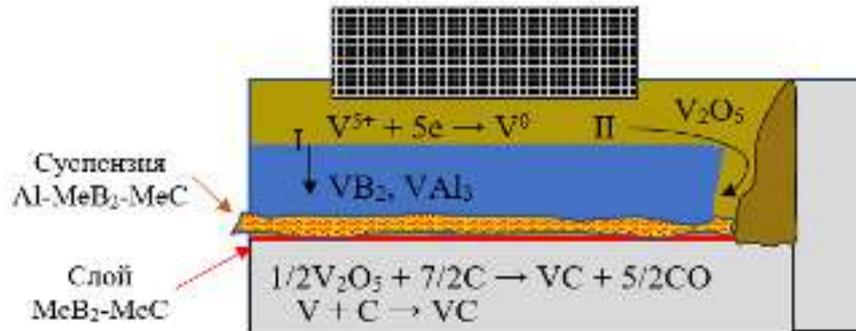
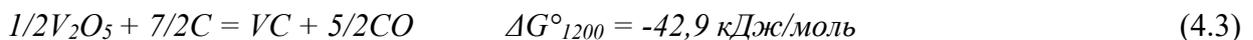


Рисунок 4.20 – Схема поступления ванадия в электролизер

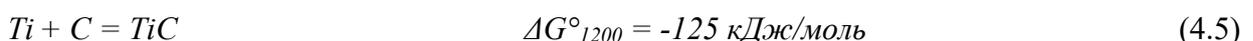
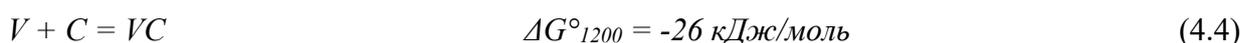
Другой поток поступающего в электролизер оксидов ванадия (поток II) в растворенном виде (V^{5+} и V^{3+}) под воздействием градиента концентраций переносится в слое электролита через периферийные зоны (пространство борт-анод ПБА, гарнисаж, настыль) под подушку алюминия к углеродной подине, где взаимодействует с поверхностью катодных блоков:



И это свойство ванадия к карбидообразованию в условиях электролиза уникально, поскольку другие примеси в виде оксидов, например, титан, такими специфическими свойствами по термодинамическим параметрам не обладают:



Развитие реакции (4.3) от периферийных зон к центру подины формирует слой карбида ванадия на поверхности, которая приобретает смачивающие свойства. Это означает, что постепенное вытеснение электролитной прослойки из-под подушки алюминия должно приводить к уменьшению потерь напряжения на 20-100 мВ. А непосредственный контакт Al – подина открывает доступ к углеродной поверхности катода растворенного в алюминии ванадия и других примесей (поток I) до образования их карбидов:



По-видимому, эти позитивные процессы развивались на 1 этапе применения анодов с повышенным содержанием ванадия. На 2 этапе, после достижения ванадием в алюминии максимальных значений, создание на подине смачиваемого слоя стало отражаться в снижении потерь напряжения ($\Delta U_{\text{кат.}}$) во всех электролизерах завода.

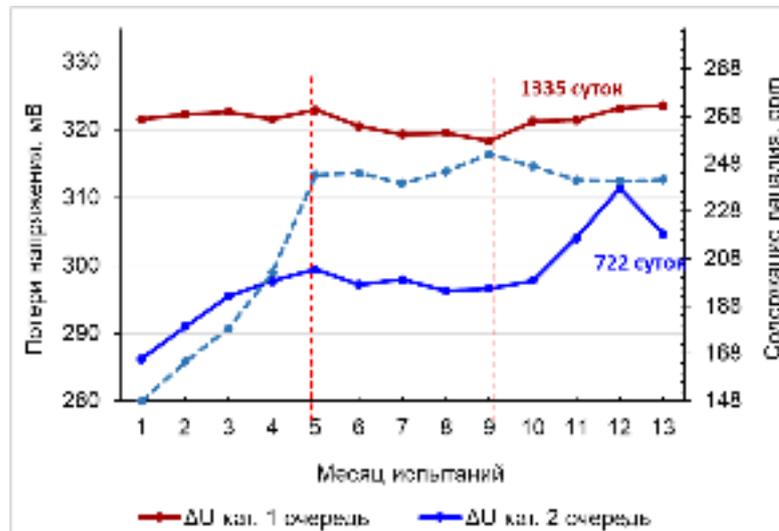


Рисунок 4.21 – Динамика содержания ванадия в алюминии и $\Delta U_{\text{кат.}}$ (средние значения)

Эта динамика снижения потерь напряжения в катоде заметна визуально, но в абсолютных средних значениях для электролизеров всего завода составляет около 5 мВ. Причем, такая динамика справедлива для электролизеров с большим (очередь 1) и малым (очередь 2) сроком службы. Поэтому правильнее говорить о тенденции снижения потерь напряжения в катодах в результате принудительного введения ванадия в состав анодов и алюминия.

Но эта тенденция обеспечивается выраженной функциональной зависимостью между перепадами напряжения в подине и концентрацией ванадия в алюминии на отдельных группах электролизеров. В бригадах с относительно малым сроком службы (2 очередь) можно выделить группу из 19 электролизеров, $\Delta U_{\text{кат.}}$ которых начинает снижаться по достижении в алюминии 200 ppm ванадия (Рисунок 4.22). В течение 6 месяцев (с 4 по 9) потери напряжения в катоде снизились на 20-25 мВ.

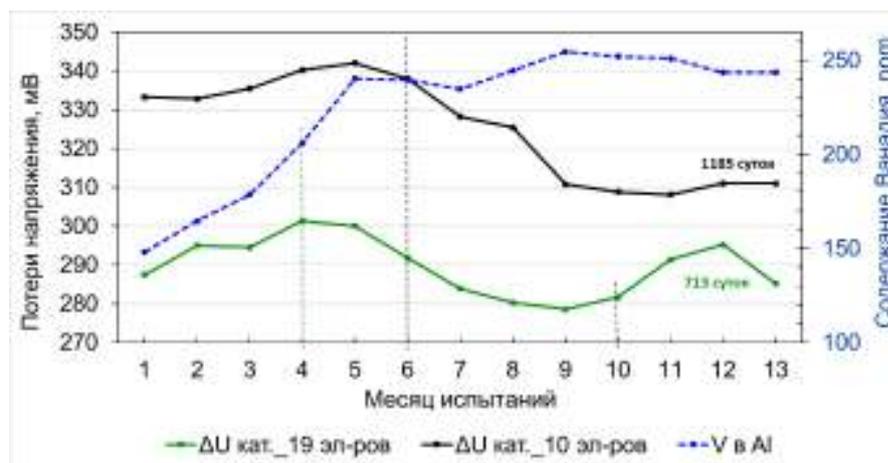


Рисунок 4.22 – Функциональная зависимость $\Delta U_{\text{кат.}} = f(C_V^{Al})$ (средние значения для групп электролизеров с дозировкой ванадия)

После полугода работы с высокой концентрацией ванадия электролизеров этой группы потери напряжения в катоде начинают возрастать, а затем повторно снижаться.

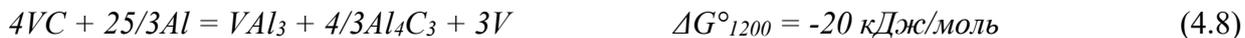
Такая динамика $\Delta U_{\text{кат.}}$ может свидетельствовать о циклическом образовании на подине смачиваемого слоя карбида ванадия и последующей его деструкции по реакции:



или



Несмотря на малую вероятность образования интерметаллида VAl_3 по реакции (4.6), удаление карбида алюминия из зоны растворения может обеспечить течение этого процесса. Это подтверждается и суммарной реакцией процессов (4.6) и (4.7), которая имеет термодинамическую предрасположенность к деструкции карбид-ванадиевого слоя:



Возможность растворения смачиваемого слоя VC_{1-x} в алюминии подтверждается исследованиями [377], авторы которых помещали порошок $VC_{0,875}$ (V_8C_7) в расплав алюминия и в течение 15 минут при 900°C подвергали систему $Al-V_8C_7$ низкочастотной вибрации для улучшения условий смачивания частиц карбида расплавом. По обнаруженному составу фаз сделано заключение, что почти весь карбид прореагировал с матричным металлом по схеме:



Микроскопические исследования поперечного сечения слитков обнаружили гравитационное расслоение продуктов реакции – в верхней части слитка частицы субмикронных (около 0.5 мкм) и микронных (5–10 мкм) размеров, а в нижней более крупные. На основании этих исследований можно утверждать, что смачиваемый слой VC_{1-x} на поверхности подины не является стойким по отношению к алюминию, деградирует и растворяется с последующим рассеиванием в объеме алюминия.

Такой же циклической динамике подвержены карбидные слои на поверхности подин с большим сроком службы (группа из 10 электролизеров, Рисунок 4.22) с тем отличием от «молодых» подин, что для карбидообразования VC_{1-x} на их поверхности требуются более высокие концентрации ванадия в алюминии – около 240 ppm.

Кроме того, уменьшение потерь напряжения в подине происходит на бóльшую величину, чем для катодов с меньшим сроком службы – на 40-50 мВ. Объяснением этого феномена может служить высокая вероятность химической деградации карбид-алюминиевого малооводящего слоя Al_4C_3 на поверхности подины, который является изолирующим и повышающим потери напряжения в катоде действующих электролизеров с высоким сроком службы. Этот процесс, по-видимому, происходит при активном поступлении к подине ванадия и развитии термодинамически вероятных альтернативных реакций карбидообразования электропроводящих соединений с потреблением карбида алюминия:



С учетом этих процессов становится понятной причина в необходимости бóльших концентраций ванадия для начала уменьшения потерь напряжения в катоде. Другими словами,

на первой стадии происходит частичное или полное удаление непроводящего Al_4C_3 на поверхности подины с образованием частиц VC , диспергирующих в объем алюминия. Уже на этой стадии происходит заметное уменьшение потерь напряжения в подине $\Delta U_{кат}$, которое продолжается с прогрессирующим формированием плотного слоя VC на свежесформированной углеродной поверхности в соответствии с процессами (4.3) и (4.4).

Таким образом, с введением избыточного количества ванадия в электролизер, очевидно, удаляется карбид-алюминиевый изолирующий слой и организуется циклический процесс формирования-деградации смачиваемого слоя карбида ванадия VC_{1-x} на поверхности углеродной подины.

Стабилизация этого слоя, как установлено ранее, достигается борированием расплавов электролита и алюминия. Восстановленный на катоде бор $B^{3+} + 3e \rightarrow B^0$ ($E^0_{B^{3+}/B} = -0,626$ В) после растворения в алюминии активно взаимодействует со средой до образования боридов алюминия и тугоплавких металлов AlB_2 , TiB_2 , VB_2 и др. Гравитационное воздействие на эти соединения позволяет ожидать, с одной стороны, выведения примесей из состава алюминий-сырца и производство товарного металла, а с другой – формирования на подине сплошного слоя малоподвижной Al-ванадий-титан-боридной суспензии ($Al - AlB_2 - VB_2 - TiB_2$). Этот слой вязкой суспензии смачивается алюминием и является защитным для создаваемого на поверхности подины плотного слоя боридов сложного состава в системе $V - Ti - B - C$, образующегося в результате взаимодействия растворенного в алюминии бора с существующим карбидным слоем:



Таким образом, неограниченные резервы углерода и непрерывное дозирование бора и ванадия через анодный массив обеспечивает постоянное присутствие смачиваемого алюминием слоя боридов переходных металлов на поверхности катодных блоков.

Следует отметить, что скорость растворения в катодном металле, износ покрытия, значительно меньше, чем скорость его "накопления" на угольной поверхности. То есть защитное покрытие, состоящее из диборидов и карбидов переходных металлов, стойкое к воздействию расплавленного алюминия и электролита, имеющее высокую прочность и электропроводность, смачиваемое алюминием, является восстанавливаемым в течение всего периода борирования.

Наличие такого покрытия уменьшает эрозию блоков, скорость пропитки и внедрения натрия, т.е. увеличивает стойкость подины и срок службы электролизера в целом.

Кроме того, смачивание покрытия алюминием предотвратит образование на подине осадков, коржей, стабилизирует форму рабочего пространства. За счет этого стабилизируется технологический режим, выравнивается токораспределение по блокам, снижается расход электроэнергии и за счет оптимальной регулировки технологических параметров повышается выход по току.

4.2.5 Распространение метода борирования на заводские масштабы

Полученный опыт, результаты и уровень понимания механизмов очистки алюминия от примесей на основе испытаний 3-х электролизеров позволили менеджменту КЭЗ принять решение о поэтапном внедрении технологии борирования в производство. Задачей первого этапа ставилось распространение этого опыта на бригаду электролизеров:

- В качестве свидетелей выбраны 36 электролизеров бригады №8.

Производство анодов бригады-свидетеля осуществлялось на основе нефтяного кокса УПНК с высоким содержанием ванадия.

- В качестве опытной выбрана бригада №2 из 36 электролизеров.

Производство анодов для опытной бригады осуществлялось на основе нефтяного кокса УПНК с высоким содержанием ванадия и дозировкой в их состав борной кислоты.

Для производства анодов с бором в технологической схеме анодной фабрики осуществлена врезка дозирующей установки борсодержащего сырья в цепочку приготовления сухой коксовой шихты анодной массы. Установка дозирования спроектирована и изготовлена специалистами КЭЗ.



«Холостая» прогонка



Монтаж бункера



Работа в режиме дозирования

Рисунок 4.23 – Установка дозирования борсодержащих компонентов (шнековый дозатор)

Дозирование бора осуществляется в сухую коксовую шихту непосредственно перед установкой подогревателя сухой шихты с температурой 180°C, где происходит подогрев и предварительное смешивание в течение 10-15 минут. Далее коксовая шихта с добавкой бора направляется в смеситель BUSS, куда добавляют пек и готовят анодную массу. После смесителя анодная масса поступает в установку гидравлического пресса производства «зеленых» анодов.

Скорость потока коксовой шихты в обычном режиме около 23 тонн/час. В соответствии с этой скоростью и в зависимости от содержания ванадия в коксе произведен расчет скорости дозирования борсодержащих компонентов.

Таблица 4.11 – Расчет скорости дозирования борной кислоты H_3BO_3 в сухую коксовую шихту

Скорость потока сухой шихты, тонн/час	Содержание V в коксе, ppm						
	725	750	800	850	900	950	1000
	Скорость дозирования H_3BO_3 , кг/минуту						
20	1,2	1,3	1,4	1,5	1,7	1,8	2,0
23	1,4	1,4	1,6	1,8	1,9	2,1	2,2
24	1,4	1,5	1,7	1,8	2,0	2,2	2,3
25	1,5	1,6	1,7	1,9	2,1	2,3	2,4
26	1,5	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,5
H_3BO_3 в шихте, %	0,36	0,38	0,42	0,46	0,50	0,54	0,59
H_3BO_3 в зеленом аноде, %	0,31	0,32	0,36	0,40	0,43	0,47	0,50
Бор в шихте, ppm	622	657	732	804	875	950	1 025
Бор в зеленом аноде, ppm	535	565	630	691	753	817	882
Бор в обожженном аноде, ppm	399	422	470	516	562	610	658

В течение года текущих промышленных испытаний осуществлялся подбор режимов дозирования борной кислоты в аноды. В течение нескольких этапов последовательно дозировали H_3BO_3 на 1 тонну сухой шихты в количестве:

- 3,5 – 3,7 кг или 0,36 мас. % H_3BO_3 (УПНК Бор_3,5);
- 2,4 – 2,6 кг или 0,25 мас. % H_3BO_3 (УПНК Бор_2,50);
- 1,7 – 1,8 кг или 0,175 мас. % H_3BO_3 (УПНК Бор_1,75).

В таблице ниже по результатам лабораторных испытаний представлены усредненные показатели партий анодов из кокса РФ, УПНК без добавки бора и УПНК с добавкой бора за 6 месяцев производства анодов.

Таблица 4.12 – Основные характеристики анодных блоков из различных коксов

(средние значения за 6 месяцев производства)

Аноды Производитель коксов	$\rho_{\text{каж.}}$, г/см ³	УЭС, мКОМ·м	$\sigma_{\text{сжат}}$, МПа	$\sigma_{\text{изгиб}}$, МПа	К*, нПм	Реакционная способность	
						Остаток в CO ₂ , %	Остаток в воздухе, %
Россия РФ	1,58	53,90	49,32	11,71	1,40	92,50	64,28
УПНК без бора	1,59	55,46	47,91	10,90	2,00	94,46	57,29
УПНК Бор_3,5	1,58	55,46	51,92	11,69	2,36	95,72	71,41
УПНК Бор_2,50	1,58	55,44	46,68	10,77	1,96	95,85	76,67
УПНК Бор_1,75	1,60	54,03	51,00	12,44	1,78	95,57	68,53
УПНК Бор (средние)	1,59	55,33	49,37	11,33	2,12	95,76	73,63

К* - газопроницаемость

Как следует из представленных данных, при одинаковой плотности аноды с добавкой бора имеют существенно более высокую устойчивость в условиях окисления на воздухе и по отношению к CO₂. Наибольшей реакционной устойчивостью обладают блоки с добавкой бора 2,5 кг/тонну. В то же время, анодные блоки УПНК и УПНК с добавкой бора имеют повышенную

газопроницаемость относительно анодов из кокса РФ. Это свидетельствует о необходимости доработки технологии производства анодов из коксов УПНК.

Натурные замеры массы огарков за 8 месяцев показали, что расход анодов (нетто) всех типов увеличивается:

- Анодов из коксов УПНК с 434 до 454 кг/тонну Al ($\Delta = 20$ кг/т).
- Анодов из коксов РФ с 434 до 449 кг/ тонну Al ($\Delta = 15$ кг/т).

Характер динамики изменения расхода идентичен для всех типов анодов, что может косвенно свидетельствовать о влиянии не процесса борирования, но особенностей технологии электролиза в этот период, в частности, интенсификации производства – повышения силы тока.



Рисунок 4.24 – Изменение расхода анодов (средние значения за 11 месяцев)

Наименьшим расходом обладают аноды из кокса РФ, по-видимому, за счет своей наименьшей газопроницаемости. Расход анодов из коксов УПНК без добавки и с добавкой бора имеет одинаковую тенденцию к увеличению. Тем не менее, более высокая стойкость к окислению анодов с добавкой бора (см. Таблица 4.12) отражается на меньшем их расходе при электролизе. К концу испытаний расход анодов всех типов выровнялся, что связано с доработкой технологии дозирования бора в аноды.

В течение всего периода испытаний каких-либо отклонений в технологическом процессе электролиза не наблюдалось.

Таблица 4.13 – Технологические параметры электролизеров опытной бригады 2

Показатели	Ед. изм	2017		2018							
		(до испыт)	Дек	Янв	Фев	Мар	Апр	Май	Июн	Июл	Авг
Т эл. (ср.)	°С	952,6	953,9	953,1	951,7	952	952	952	954	952	949
U, раб.	В	4,01	4,01	4,01	4,01	4,013	4,01	4,01	4,02	4,02	4,02
Гарниссаж, см	см	15,2	15,7	15,4	15,5	15,9	15,5	15,6	13,6	15,3	15,8
Настыль, см	см	3,1	4,5	3,1	1,7	3,5	4,4	4,1	0,8	1,3	1,6
МПР	см	5,31	5,16	5,25	4,8	5,01	5,11	5,09	5,26	5,53	5,15
Выход по току	%	92,77	92,86	92,87	92,97	92,99	93,01	93,06	93,06	93,06	93,06

На Рисунок 4.25 представлена динамика средних по бригаде 2 концентраций ванадия и бора в алюминии и электролите за 10-ти месячный период работы.

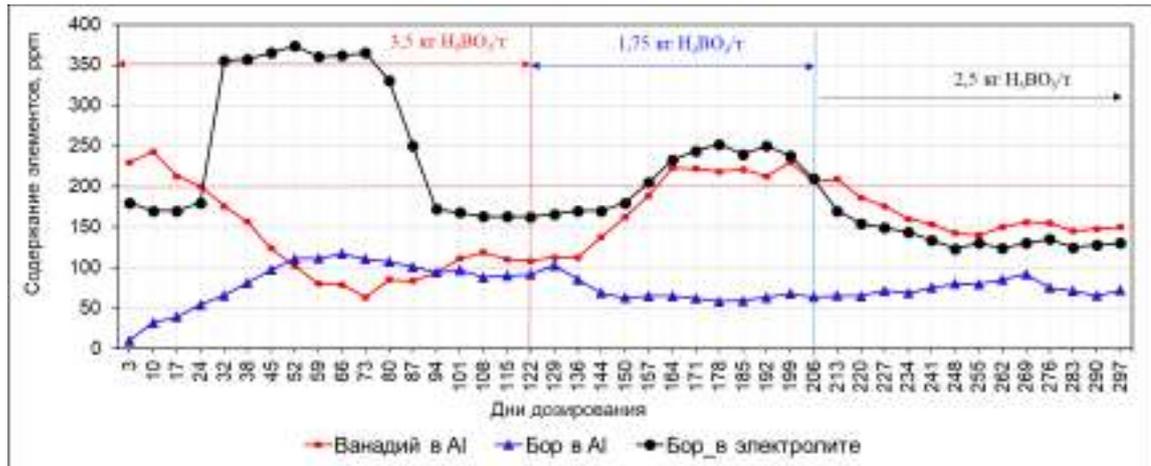


Рисунок 4.25 – Содержание примесей в расплавах электролизеров 2 бригады (опытные электролизеры)

Содержание бора в электролите в течение начального периода 2,5 месяцев (73 суток) сохранялось на уровне 350-380 ppm, а затем резко уменьшилось до 150-160 ppm. Такую динамику концентраций бора в электролите можно объяснить изменением содержания бора в различных компонентах рабочего пространства (гарнисажи, угольная пена, осадки, настыль). В частности, результаты анализа угольной пены и осадков электролизера опытной бригады свидетельствуют о начальном в течение 2-х месяцев насыщении этих компонентов бором до ~400 и ~600 ppm соответственно (Рисунок 4.26).

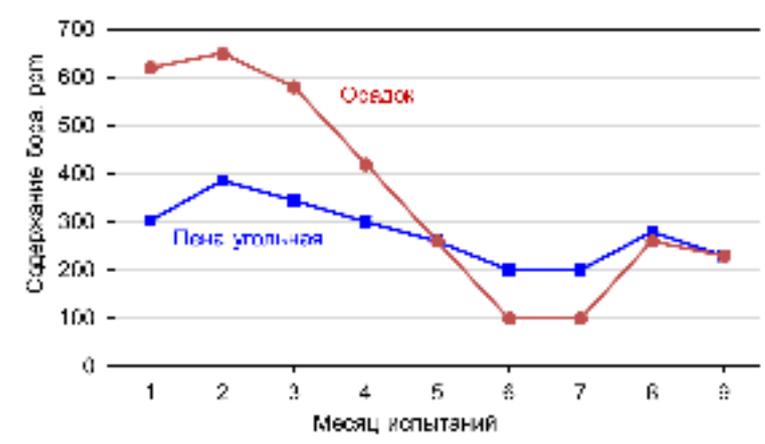


Рисунок 4.26 – Динамика содержания бора в осадке и угольной пене (электролизер №219)

По истечении этого периода, на 3-й месяц дозирования бора через аноды, содержание бора в пене и осадках снижается до 100-200 ppm и соответствует уровню концентрации бора в электролите. То есть, процесс насыщения рабочего пространства электролизера принудительно вводимыми примесями бора и ванадия происходит за 2 – 2,5 месяца и выравнивается на уровне 100-200 ppm.

Именно после 73 суток содержание бора в алюминии начинает уменьшаться, а ванадия логично увеличиваться и только через 3 месяца работы концентрации ванадия и бора начинают выходить на расчетные значения – 120 и 80 ppm соответственно. Другими словами, стабилизация

установленного режима борирования алюминия наступает через 3-и месяца работы электролизеров.

На следующем этапе, в целях отработки оптимальных режимов борирования, после 4 месяцев работы (122 суток) в электролизеры 2 бригады начинали устанавливать аноды с пониженной до 200 ppm концентрацией бора (см. Рисунок 4.25). При этом содержание ванадия в алюминии к 164 суткам логично увеличивается выше допустимого уровня в 200 ppm, а содержание бора уменьшается до 60 ppm.

После установки анодов с концентрацией бора около 300 ppm (2,5 кг H_3BO_3 /тонну сухой коксовой шихты) содержание ванадия в алюминии в течение 1,5 месяцев снижается до 140-150 ppm. В таком режиме опытная бригада работает по настоящее время.

Стартовые уровни потерь напряжения в катодe ($\Delta U_{\text{под.}}$) в бригадах электролизеров опытных и свидетелей различаются незначительно. Причем, стартовый $\Delta U_{\text{под.}}$ в опытной бригаде выше на 5-10 мВ и поддерживался в течение всего периода испытаний.

За период испытаний средние значения этого показателя для бригады УПНК_8 практически не изменялись в течение 11 месяцев наблюдений и находились в пределах 320 ± 3 мВ (Рисунок 4.27) и только в последние два месяца начинались снижаться.

Во второй бригаде с опытными анодами УПНК_бор (аноды с бором) потери напряжения в катодe в течение первых 5 месяцев увеличиваются на 5-6 мВ, а затем на 17 мВ снижаются. Тенденция к снижению сохраняется и в настоящее время.

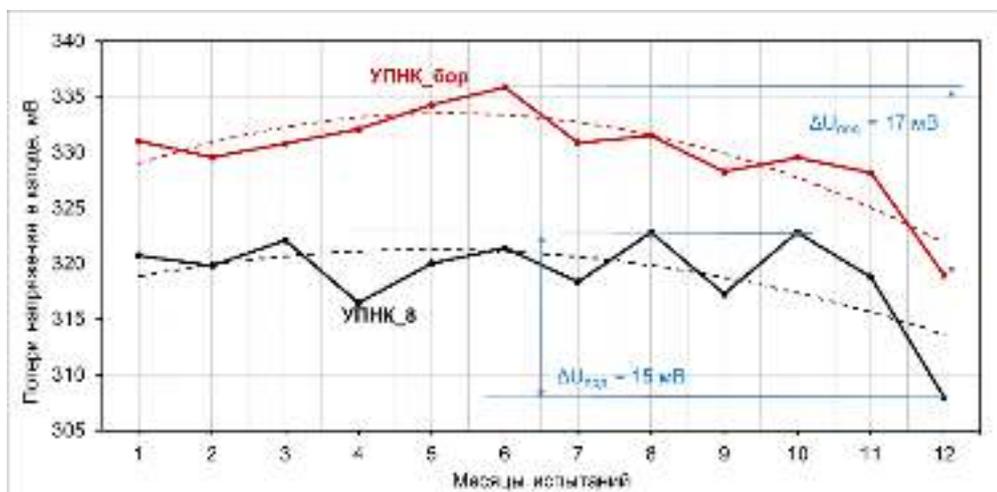


Рисунок 4.27 – Динамика потерь напряжения в катодe

УПНК_бор - опытная бригада и УПНК_8 - бригада-свидетель

(Штриховые линии – линии тренда с величинами R^2 достоверности аппроксимации)

Одинаковая динамика потерь напряжения в катодe в течение всего периода наблюдений подтверждает обсуждаемый ранее механизм формирования смачиваемой подины при дозировании в электролизер ванадия и бора. Первоначально на поверхности подины формируется смачиваемый алюминийем слой VC_{l-x} , с соответствующим снижением потерь напряжения в контакте алюминий-подина, после чего эта динамика стабилизируется вязким

слоем боридов тугоплавких металлов на поверхности катода. Именно этот стабильный период зафиксирован периодом наблюдения Рисунок 4.27.

Показатель потерь напряжения в катоде является косвенным индикатором образования на поверхности подины суспензии боридов тугоплавких металлов. Для прямого определения присутствия этих соединений был произведен отбор пробы от поверхности катода электролизера бригады №2 после его отключения на капремонт. Визуально проба включала углеродную основу, компоненты поверхностного электролита. В пробе методом спектрального анализа в заводской лаборатории определено содержание бора 100 ppm и ванадия 242 ppm. Соотношение этих элементов В/V составляет 0,41. Это очень близко к теоретическому соотношению $\frac{B}{V} = 0,42$ для борида VB_2 . Таким образом, можно утверждать, что в прикатодном слое густой суспензии, а возможно и в углеродном прикатодном слое, присутствуют бориды ванадия.

Таким образом, за период испытания технологии борирования примесей алюминия негативного влияния на технологический процесс и параметры электролиза не обнаружено. Со стабилизацией процесса ожидается уменьшение расхода анодов и потерь напряжения в катоде.

4.3 Выводы по четвертой главе

Испытания технологии борирования расплавов ванны на промышленных электролизерах ОА320 подтвердили:

1. Эффективность очистки алюминия от примесей тугоплавких металлов *V, Ti, Cr, Mn* до уровня стандартов качества:

Доза бора, г/т Al	Фаза испытаний	Содержание примесей в Al, ppm					Бор в эл-те, ppm
		V	Ti	Mn	Cr	B	
215	Исходная	210	30	10	6	6	-
	Конечная	120	3	10	5	80	20

Технологический режим опытных электролизеров за период испытаний стабильный. Необходимость корректировки технологических параметров в период борирования расплавов отсутствует.

2. Стабилизация концентраций ванадия и бора в расплавах алюминия и электролита наступает после 3 месяцев эксплуатации анодов с установленной дозировкой при плотности тока около 0,8 А/см²:

Содержание бора в анодах, ppm	Содержание примесей в алюминии, ppm	
	Бор	Ванадий
~200	60 – 70	220 – 230
~300	80 – 90	140 – 150
~400	80 – 90	110– 120

Приложение технологии борирования примесей тугоплавких металлов и/или принудительное введение избыточного ванадия в расплавы электролита и алюминия позволяет уменьшить потери напряжения в катоде.

3. Снижение $\Delta U_{\text{под}}$ на 30-50 мВ в обоих случаях происходит, очевидно, за счет удаления тонкой электролитной прослойки между подушкой алюминия и подиной, что может быть связано с формированием на углеродной поверхности электролизера густой и малоподвижной суспензии $Al - MeB_x$ или карбид-ванадиевого покрытия VC .

4. Микродобавки до 300-400 ppm бора в обожженные аноды улучшают их эксплуатационные свойства – устойчивость к окислению воздухом и в токе CO_2 .

В этой связи при эксплуатации анодов с добавками бора можно ожидать уменьшения расхода анодов в стационарных условиях электролиза. Для этого необходимо откорректировать рецептуру анодов из коксов с высоким содержанием ванадия, серы и добавками бора.

5. Принудительное введение ванадия в расплавы электролита и алюминия позволяет:

- Химически воздействовать на карбид-алюминиевый изолирующий слой на поверхности углеродной подины с последующим диспергированием частичек Al_4C_3 в объем металла и удалением с газами, и выливаемым алюминием.
- Создавать на подине смачиваемое алюминием карбид-ванадиевое VC -покрытие.

Такая последовательность процессов очистки поверхности углеродного катода и формирование VC -подложки являются подготовительной стадией для последующей организации и осуществления технологии борирования расплавов электролита и алюминия, создания на подине вязкого малоподвижного Ме-В слоя.

6. Борирование примесей тугоплавких металлов в расплавах до достижения стандартного качества алюминия позволяет:

- Вовлекать в производство нефтяные высокосернистые коксы с высоким содержанием тугоплавких металлов;
- Поддерживать стандартное качество алюминия;
- Создавать на поверхности подины 100-200 мкм смачиваемый алюминием слой густой суспензии на подине электролизера $Al - MeB_x - MeC_x$ ($Me = Al, Ti, V, Mn, Cr$);
- Создавать на поверхности подины постоянно воспроизводимый смачиваемый слой карбида ванадия VC .

7. В перспективе технология борирования алюминия может быть основой:

- Для повышения технико-экономических показателей процесса электролиза на действующих электролизерах.
- Для проектирования электролизеров с дренированным катодом.

ГЛАВА 5 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СМАЧИВАЕМЫХ КАТОДОВ

5.1 Себестоимость получения диборида титана

Для расчета себестоимости диборида титана принимались следующие исходные данные:

Исходные данные	Единицы	Значения
Продолжительность синтеза (нагрев+выдержка)	Час.	6
Мощность печи, N	кВт	5
Коэффициент использования мощности установки, k	-	0,9
Расход электроэнергии, $W_{эл.} = N \cdot \tau \cdot k$	кВт·ч	27
Полезная загрузка печи,	кг	10
Суточное производство	кг	10
Рабочих дней в месяце	дни	23
Кол-во работников	Чел.	2
Заработная плата	Руб./месяц	50 000
Цена электроэнергии	руб./кВт·ч	2,45
Цена электроэнергии	\$/кВт·ч	0,038
1 \$ = 65 руб.		

В таблице ниже представлен расчет себестоимости диборида титана для производства в полупромышленных условиях (10 кг/сутки).

Таблица 5.1 – Расчет себестоимости производства диборида титана

Реактивы	Цена, руб./кг	Для получения 1 кг TiB_2 , кг	Стоимость		%
			руб./кг	\$/кг	
<i>Кислота титановая H_2TiO_3</i>	2500	0,713	1781,57	27,41	61,97
<i>Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$</i>	350	1,140	399,07	6,14	13,88
<i>Кислота борная H_3BO_3</i>	175	1,188	207,85	3,20	7,23
<i>Кислота плавиковая HF</i>	228	0,115	26,31	0,40	0,92
<i>Вода аммиачная NH_4OH</i>	104	0,115	12,00	0,18	0,42
<i>Вода</i>	0,03	0,385	0,01	0,0002	0,0004
<i>Эл. энергия</i>	2,45 р/кВт·ч	5,400 кВт·ч/кг	13,23	0,10	0,46
<i>Заработная плата</i>			434,78	6,69	15,12
<i>Всего</i>			2874,82	44,23	100

Примечание:
Расчет стоимости диборида титана производился на основе цен за реактивы. При промышленном производстве цены на исходные материалы могут быть ниже на 30-40%.

Таким образом, с учетом рыночной цены на исходные материалы и накладных расходов, стоимость материала будет находиться в пределах 40-50 USD за 1 кг TiB_2 .

5.2 Исходные данные для расчета экономической эффективности

Проводится сравнительный экономический расчет технологий легирования углеродной подины для создания смачиваемого алюминием защитного покрытия (СЗП) в приложении к

действующей серии электролизёров ОА-300 (прототип – Казахстанский электролизный завод). Стоимость, окупаемость и экономическая эффективность этой технологии для действующего производства будет зависеть:

1. От способа создания покрытия на подине и применяемых активных легирующих компонентов, среди которых титан (Ti), диборид титана (TiB_2) и борная кислота (H_3BO_3).
2. От возможных технических и технологических последствий смачиваемости подины алюминием, среди которых производство дополнительного металла и/или снижение удельного расхода электроэнергии. Эти последствия возможны в результате уменьшения омического сопротивления в контакте Al – подина, в электролите, увеличения силы тока, теплоизоляции футеровки (для компенсации снижения тепловыделений в электролите и контакте Al-подина) и выхода по току на 1%.

Таблица 5.2 – Исходные данные для расчета экономической эффективности

№	Параметр	Значение параметра подины	
		Не смачиваемая Al	Смачиваемая Al
1.	Сила тока (I), А	300 000	расчет
2.	Выход по току (η), доли ед.	0,93	0,93 или 0,94
3.	Греющее напряжение ($U_{гр.}$), В	3,9	3,9
4.	Свободная площадь подины ($S_{a.m.}$), см ²	495 936	495 936
5.	Средняя геометрическая площадь ($S_{ср.}$), см ²	509 410	509 410
6.	Периметр анодного массива (Π_a), см	3 624	3 624
7.	Уд. сопротивление электролита, Ом·см	0,500	0,500
8.	Уд. сопротивление слоя Al-подина, Ом·см	5,000	
9.	Слой электролита в контакте Al-блок, см	0,0200	0
10.	Предполагаемое уменьшение МПР (ΔL), см	0	0, 1, 2, 3.
11.	Расход анодов нетто, кг/т Al	450	450
12.	Масса углеродного подового блока, кг	1060	1060
13.	Масса анода, кг	1000	1000
14.	Масса блока-композита 30TiB ₂ -70C, кг	1 143	1 143
15.	Количество TiB ₂ в блоке, доли %		0,30
16.	Количество борной кислоты в аноде, %		0,35
17.	Срок службы электролизеров, мес.	66	66
18.	Стоимость TiB ₂ (расчет раздел 5.1), \$/кг		50
19.	Стоимость Ti, \$/кг		5
20.	Стоимость H ₃ BO ₃ , \$/кг		1,077
21.	Стоимость электроэнергии, \$/кВт·ч	0,022	0,022
22.	Прибыль от продажи алюминия, \$/т	1000	1000

Примечание: $S_{a.m.}$ – площадь анодного массива проецируется на подину и применяется при расчете потерь напряжения в контакте алюминий-подина; $S_{ср.}$ – средняя геометрическая площадь между анодом и катодом $S_{ср.} = \sqrt{S_{a.m.} \cdot S_k}$ и применяется при расчете потерь напряжения в слое электролита.

5.2.1 Расходные статьи

Расходы на внедрение новых технологий легирования связаны с добавками в катоды и аноды диборида титана, титана металлического и борной кислоты. К промышленной разработке

и внедрению на действующих электролизёрах могут рассматриваться следующие виды технологий легирования:

1. Технология низкотемпературного синтеза композиции TiB_2-CG

Композитный катод диборид титана–углеграфит ($30TiB_2-70CG$) с содержанием легирующего компонента TiB_2 30%. Композитные блоки изготавливаются на электродном заводе.

2. Технология борирования углеродтитановых катодов.

Композитный катод титан–углеграфит ($8Ti-92CG$) и композитный анод с добавками активных компонентов:

- Титана (Ti) в подовые блоки в количестве 8 %
- Оксида бора в виде борной кислоты в анодные блоки (ОА) в количестве 0,35 % H_3BO_3 .

3. Технология борирования жидкого алюминия.

Применение обожженных анодных блоков с добавками активных компонентов:

- Оксида бора в виде борной кислоты в анодные блоки (ОА) в количестве 0,35 % H_3BO_3

5.2.2 Доходные статьи

Формулы для расчета приходной части

1. Приращение потерь напряжения в электролите $\Delta U_{эл.}$ и в контакте алюминий–подина $\Delta U_{Al-блок}$:

$$\Delta U = I_1 \cdot \rho_{эл./слой} \cdot \frac{\Delta L}{S}$$

где, I_1 – сила тока, А; S – площадь анодного массива $S_{a.m.}$ и средняя геометрическая $S_{ср.}$, $см^2$; $\rho_{эл./слой}$ – уд. сопротивление электролита (или прослойки между Al-катод), $Ом \cdot см$; ΔL – толщина выделенного слоя в МПР или в контакте алюминий-блок, см

2. Приращение наработки алюминия:

$$\Delta P = q \cdot I \cdot \eta \cdot 24 \times 10^{-3} \quad кг \text{ Al}$$

где, $q = 0,335$ г/А·ч – электрохимический эквивалент.

3. Приращение уд. расхода эл. энергии:

$$\Delta W = \left(\frac{\Delta U}{q} \cdot \eta \right) \times 10^3 \quad кВт \cdot ч / т \text{ Al}$$

4. Сила тока I_2 , необходимая для компенсации ΔU ($\Delta U_{эл.}$ и/или $\Delta U_{Al-блок}$):

$$I_2 = \frac{U_{гр.} \cdot I_1}{U_{гр.} - \Delta U} \quad А$$

где, $U_{гр.}$ – греющее напряжение, В.

5.3 Расчет эффективности

Целевое улучшение контакта Al-катод и предполагаемое уменьшение МПР вызывает необходимость компенсации снижения тепловыделений в этих элементах. В рассматриваемых ниже вариантах для сохранения энергетического баланса предлагается компенсировать потери

тепла утеплением футеровки и/или увеличением силы тока. Рассматриваются все возможные варианты, в том числе увеличение выхода по току.

Таблица 5.3 – Возможные технические и технологические варианты

Варианты	Уменьшение потерь тепла		Увеличение η , %
	В контакте Al – катод	В электролите	
	Компенсируется		
1.	Утеплением футеровки		
2.	Утеплением футеровки		
3.	Увеличением силы тока		
4.	Утеплением футеровки		1
5.	Утеплением футеровки		1
6.	Утеплением футеровки	Увеличением силы тока	
7.	Увеличением силы тока		
8.	Утеплением футеровки	Увеличением силы тока	1
9.	Увеличением силы тока		1

5.3.1 Эффективность технологий легирования в сравнимых условиях

Предполагается уменьшение МПР на 2 см для всех технологий, поскольку они в принципе позволяют создавать на поверхности углеродного катода смачиваемое алюминием покрытие. В результате ликвидируется прослойка электролита между катодом и слоем алюминия на подине. Как следствие – отсутствие осадков на подине, улучшение магнитогидродинамического состояния расплавов, стабилизация технологического хода электролизеров.

Таблица 5.4 – Эффективность вариантов технологии легирования (уменьшение МПР на 2 см)

Варианты	Доходная часть от применения СЗП				
	Натуральное выражение		Денежное выражение		
	Экономия электроэнергии	Доп. наработка Me	От электроэнергии	От наработки доп. Me	Всего
	кВт·ч/год	тонн/год	\$/год		
1	158 972	-	3 497	0	3 497
2	1 706 645	-	37 546	0	37 546
3	-	12,900	0	12 900	12 900
4	158 972	8,804	3 497	8 804	12 301
5	1 706 645	8,804	37 546	8 804	46 350
6	158 972	145,625	3 497	145 625	149 123
7	-	163,572	0	163 572	163 572
8	158 972	155,995	3 497	155 995	159 492
9	-	174,134	0	174 134	174 134

Рассмотрены технологии создания СЗП с одинаковым эффектом на технические и технологические параметры, который связан с явлением смачиваемости подины алюминием. Поэтому конечная доходная статья этих технологий будет одинаковой. Как следует из таблицы выше (Таблица 5.4), наибольшую выгоду имеют варианты 6-9 с увеличением силы тока, т. е. с увеличением производства алюминия.

Различными являются статьи расходов и, соответственно, срок окупаемости единовременных и постоянных затрат на их осуществление. В частности, в технологии применения композитных катодных блоков TiB_2-CG с содержанием в своем составе 30% TiB_2 , окупаемость для наиболее эффективных вариантов составляет 32 – 37 месяцев. Но, при существующем сроке службы электролизеров 5,5 лет (66 месяцев), прибыль в расчете на один электролизер составила от 350 до 500 тыс. долларов США в зависимости от технологического и технического варианта (Таблица 5.5).

Таблица 5.5 – Эффективность вариантов технологии легирования (уменьшение МПР на 2 см)

№ варианта		Расходная часть на легирование			Прибыль	
Технология легирования	Тех. параметров	Единовременные		Срок окупаемости затрат	1 электролизер	
		Блоки подовые	H_3BO_3		Ежегодно	За весь срок службы
		\$/эл-р	\$/сутки			
					месяцев	\$/год
Композитная подина TiB_2-CG	1	462 971	-	1588,5	3 497	-443 735
	2			148,0	37 546	-256 467
	3			430,7	12 900	-392 023
	4			451,6	12 301	-395 314
	5			119,9	46 350	-208 046
	6			37,3	149 123	357 204
	7			34,0	163 572	436 675
	8			34,8	159 492	414 237
	9			31,9	174 134	494 769
Борирование $Ti-CG$	1	11 448	3,53	39,3	3 497	7 784
	2			3,7	37 546	195 053
	3			10,7	12 900	59 496
	4			11,2	12 301	56 205
	5			3,0	46 350	243 473
	6			0,9	149 123	808 723
	7			0,8	163 572	888 194
	8			0,9	159 492	865 756
	9			0,8	174 134	946 288
Борирование алюминия	1	-	3,80	-	2 109	11 598
	2			-	36 157	198 866
	3			-	11 511	63 309
	4			-	10 912	60 019
	5			-	44 961	247 287
	6			-	147 734	812 537
	7			-	162 183	892 007
	8			-	158 104	869 570
	9			-	172 746	950 102

Другая крайность, технология борирования алюминия, в связи с незначительными расходами, предполагает получение прибыли немедленно после внедрения (см. Таблицу 5.5).

Для технологии борирования углеродтитанового катода срок окупаемости для большинства вариантов составляет от 1 до 12 месяцев с ежегодным экономическим эффектом для одного электролизера 200-950 тыс. \$/год. Прибыль за весь срок службы – около 950 тыс. USD.

Итоги расчета эффективности в сравнимых условиях

По результатам моделирования 9-ти различных вариантов применения предлагаемых технологий синтеза TiB_2 или его покрытий можно констатировать следующее:

1. При снижении потерь напряжения в контакте алюминий–катод (варианты 1 и 3) их компенсация утеплением футеровки (экономия электроэнергии) или увеличением силы тока (наработка дополнительного металла) является неэффективной.
2. При одновременном снижении потерь напряжения в контакте Al-катод и увеличении выхода по току на 1% эффективность минимальная.
3. Максимальная эффективность достигается при одновременном снижении потерь напряжения в контакте алюминий–катод и в электролите (за счет уменьшения МПР при стабилизации процесса) и последующей компенсацией потерь тепла в этих элементах повышением токовой нагрузки и выхода по току (варианты 6 – 9). Для наглядности этот вариант поддержим примером расчетов возможности повышения силы тока на электролизерах.

Пример:

При реализации одной из технологий легирования в пространстве между алюминием и катодом удаляется прослойка электроизолирующего слоя электролита. В результате уменьшаются потери напряжения на величину:

$$\Delta U_{\text{катод-Al}} = I_1 \cdot \rho_{\text{эл.}} \cdot \frac{\Delta L}{S} = 300\,000 \cdot 5,0 \cdot 0,02/509\,410 = 0,060 \text{ В}$$

Кроме того, за счет стабилизации технологического хода электролизера и уменьшения магнитогидродинамической неустойчивости (волнения поверхности алюминия), появляется возможность снижения междупольного расстояния МПР на 2 см. Тогда, потери напряжения уменьшаются на величину:

$$\Delta U_{\text{эл.}} = I_1 \cdot \rho_{\text{эл.}} \cdot \frac{\Delta L}{S} = 300\,000 \cdot 0,5 \cdot 2,0/509\,410 = 0,589 \text{ В}$$

Общее уменьшение потерь напряжения составит 0,649 В. Возможное повышение силы тока составит:

$$I_2 = \frac{U_{\text{гр.}} \cdot I_1}{U_{\text{гр.}} - \Delta U} = \frac{3,9 \cdot 300\,000}{3,9 - 0,649} = 359\,890 \text{ А}$$

т.е. уменьшение междупольного расстояния на 2 см позволяет увеличить силу тока на электролизере на $\Delta I = I_2 - I_1 = 359\,890 - 300\,000 \approx 59\,890 \text{ А} \approx 60 \text{ кА}$.

5.3.2 Дифференцированное уменьшение МПР по вариантам легирования

- Технология легирования низкотемпературным синтезом композиции TiB_2 -CG – снижение на 2 см.
- Технология легирования борированием углеродтитановых катодов Ti-CG – снижение на 1 см.
- Технология легирования борированием жидкого алюминия – снижение на 0,5 см.

Этот вариант дифференцированных расчетов учитывает надежность технологий легирования с точки зрения присутствия активного компонента, обеспечивающего смачиваемость алюминия поверхностью углеродного катода – диборида титана. Например, надежность технологии Ti–CG зависит от количества титансодержащего компонента в составе катодных блоков. При содержании в катодах не менее 8 % этих компонентов (в пересчете на титан) технология позволяет создавать смачиваемое покрытие. При реализации технологии борирования алюминия надежность зависит от количества примесей тугоплавких металлов в алюминии. В представленной работе применен самый надежный вариант реализации – принудительное введение в состав алюминия не только бора, но и примесей тугоплавких металлов (ванадия), источником которых является исходное сырье для производства анодов.

Такой подход обнаруживает, что технология низкотемпературного синтеза композиции TiB₂–CG является наиболее эффективной по показателю ежегодного дохода по вариантам 6-9, в которых для компенсации уменьшения потерь тепла выбирается повышение силы тока. Этот показатель составляет 150 – 170 тыс. \$/год (Таблица 5.6). Общая прибыль от внедрения технологии, в связи с большими расходами и сроком окупаемости, сравнима с прибылью технологии борирования углеродтитанового катода.

Итоги расчета эффективности в дифференцированных условиях

1. Технология электролиза, в которой используются катоды с диборидом титана TiB₂–CG, эффективны при снижении МПР на электролизере на 2 см и соответствующем повышении силы тока на 50-60 кА.

Наибольшую эффективность данная технология имеет при использовании в проектах электролизеров с дренированным катодом.

2. Технология электролиза с борированием углеродтитанового катода Ti–CG эффективна при снижении МПР на электролизере на 1 см и соответствующем повышении силы тока на 25-30 кА.

3. Технология электролиза с борированием алюминия эффективна при снижении МПР на электролизере на 0,5 см и соответствующем повышении силы тока на 10-15 кА.

Все рассмотренные технологии могут быть использованы в построении электролизеров нового поколения – электролизёров с дренированным катодом.

Таблица 5.6 – Расчет экономической эффективности вариантов технологии легирования

№ варианта		Приходная часть от применения легирования					Расходная часть на легирование		Срок окупаемости затрат	Прибыль	
Технологии легирования	Тех. параметров	Натуральное выражение		Денежное выражение			Единовременные	Постоянные		1 электролизер	
		Экономия эл. энергии	Доп. наработка металла	От эл. энергии	От металла	Всего	Блоки подовые			H ₃ BO ₃	Ежегодно
		кВт·ч/сут	кг/сутки	\$/сутки			\$/эл-р	\$/сутки	месяцев		
Композитная TiB ₂ -CG ΔL = 2 см	1	435,54		9,58	0,00	9,58	462 971	-	1588,5	3 497	-443 735
	2	4 675,74		102,87	0,00	102,87			148,0	37 546	-256 467
	3		35,3	0,00	35,34	35,34			430,7	12 900	-392 023
	4	435,54	24,1	9,58	24,12	33,70			451,6	12 301	-395 314
	5	4 675,74	24,1	102,87	24,12	126,99			119,9	46 350	-208 046
	6	435,54	399,0	9,58	398,97	408,56			37,3	149 123	357 204
	7		448,1	0,00	448,14	448,14			34,0	163 572	436 675
	8	435,54	427,4	9,58	427,38	436,97			34,8	159 492	414 237
	9		477,1	0,00	477,08	477,08			31,9	174 134	494 769
Борирование Ti – CG ΔL = 1 см	1	435,54		9,58	0,00	9,58	11 448	3,53	39,3	3 497	7 784
	2	2 555,64		56,22	0,00	56,22			6,7	20 522	101 418
	3		35,3	0,00	35,34	35,34			10,7	12 900	59 496
	4	435,54	24,1	9,58	24,12	33,70			11,2	12 301	56 205
	5	2 555,64	24,1	56,22	24,12	80,34			4,7	29 326	149 839
	6	435,54	183,2	9,58	183,19	192,78			2,0	70 364	375 548
	7		224,6	0,00	224,60	224,60			1,7	81 978	439 428
	8	435,54	209,3	9,58	209,28	218,87			1,7	79 886	427 923
	9		251,1	0,00	251,13	251,13			1,5	91 663	492 697
Борирование Al ΔL = 0,5 см	1	435,54		9,58	0,00	9,58	-	3,80	-	2 109	11 598
	2	1 495,59		32,90	0,00	32,90			-	10 621	58 415
	3		35,3	0,00	35,34	35,34			-	11 511	63 309
	4	435,54	24,1	9,58	24,12	33,70			-	10 912	60 019
	5	1 495,59	24,1	32,90	24,12	57,02			-	19 425	106 836
	6	435,54	88,0	9,58	88,00	97,59			-	34 230	188 265
	7		126,2	0,00	126,20	126,20			-	44 673	245 701
	8	435,54	113,1	9,58	113,07	122,65			-	43 379	238 586
	9		151,7	0,00	151,67	151,67			-	53 972	

5.4 Экономическая эффективность и перспективы развития

Расчет экономической эффективности позволяет проследить динамику срока окупаемости и прибыль за срок службы электролизеров по каждой из технологий создания легированного смачиваемого слоя на поверхности катода. При этом очевидно, что уменьшение МПР (ΔL , см) свыше 2 см доступно только на электролизерах нового поколения – электролизерах с дренированным катодом.

Таблица 5.7 – Взаимодействие технологической и экономической эффективностей

(расчет на один электролизер)

ΔL , см	Действующие конструкции						Дренированный катод	
	0		1		2		3	
	Срок ок-ти, мес.	Прибыль, \$/5,5 лет	Срок ок-ти, мес.	Прибыль, \$/5,5 лет	Срок ок-ти, мес.	Прибыль, \$/5,5 лет	Срок ок-ти, мес.	Прибыль, \$/5,5 лет
Катоды 30TiB ₂ -70CG	1588,5	-443 735	79,0	-75 971	37,3	357 204	22,8	874 945
Борирование 8Ti - 92CG	39,3	7 784	2,0	375 548	0,9	808 723	0,6	1 326 464
Борирование Al	0	11 598	0	379 362	0	812 537	0	1 330 278
Борирование 15TiB ₂ -85CG	215,3	-160 542	34,0	219 390	17,0	668 150	10,6	1 270 205

Сравнение сроков окупаемости и возможной прибыли позволяет заключить, что наиболее приемлемым и надежным вариантом является:

- Для действующих электролизеров – технология легирования борированием углеродтитанового катода 8Ti-92CG.
- Для электролизеров с дренированным катодом – применение композитных катодов 30TiB₂-70CG.

В этой связи, для максимальной выгоды вполне логичным представляется использовать синергию достоинств этих двух технологий легирования. В таком варианте – борирование композита TiB₂-CG, без ущерба для конечного результата содержание диборида титана в композите можно ограничить 15%. Количество бора в обожженных анодах (или других анодах, включая инертные) оставить без изменения.

Технология легирования борированием композитного катода 15TiB₂-85CG является наиболее приемлемым и выгодным вариантом реализации для всех типов электролизеров (Таблица 5.7):

- Для действующих электролизеров Soderberg и с обожженными анодами ОА любой мощности;
- Для электролизеров нового поколения с дренированным катодом;
- Для электролизеров нового поколения с вертикальным расположением электродов.

1.7.1 Физическое обоснование перспективного направления легирования

Выбор варианта микроборирования композитного катода $15\text{TiB}_2\text{-}85\text{CG}$ заключается не только в универсальности технологии борирования и ее экономической эффективности, но и в надежности применения смачиваемых катодов в перспективных технологиях – электролизерах с дренированным катодом или вертикальными электродами.

Предполагается, что такие электроды работают с уменьшенным слоем алюминия на катоде, а в предельном варианте – с толщиной слоя алюминия 1-5 мм. Как следует из литературных данных и результатов настоящих исследований (разделы 3.4 и 3.5), в условиях промышленных плотностей тока $0,7 - 1,3 \text{ А/см}^2$ на поликристаллических компактных изделиях, то есть любых композитных катодах или катодах из индивидуальных тугоплавких соединений, всегда следует ожидать осаждения/разряда примесных элементов, сложных оксидов или компонентов электролита, повреждающих и/или пассивирующих электрод и затрудняющих нормальное течение катодного процесса как в начальной стадии работы электрода, так и после продолжительной его эксплуатации. Механизм этих негативных явлений рассмотрен в разделе 3.4.4.

И это очень серьезное ограничение для электролитических процессов, в которых применяются поликристаллические катоды композитные или из индивидуальных соединений. По сути, это главное препятствие на пути проектирования, конструирования и коммерческого применения электролизеров с инертными электродами – анодами и катодами.

Для преодоления этого ограничения начальная относительно однородная поверхность катода должна непрерывно поддерживаться или восстанавливаться в процессе электролиза криолитоглиноземных расплавов – чрезвычайно агрессивной среды. Этот процесс постоянного восстановления смачиваемой поверхности возможен только по предлагаемой технологии легирования непрерывным борированием титансодержащих катодов.

Кроме того, технология борирования, например, композитного катода $15\text{TiB}_2\text{-}85\text{CG}$, снимает ограничения на использование анодов с повышенным содержанием примесей тугоплавких металлов как углеродных (раздел 4.2), так и инертных, составляющие элементы которых при расходовании на электролиз переходят в конечный продукт – алюминий.

Для углеродных анодов это особенно актуально при нарастающем дефиците качественных нефтяных коксов. Для керамических, металлических и оксидных анодов это становится актуальным при переквалификации их из разряда инертных в категорию малорасходуемых.

Фактически, предлагаемая технология легирования микроборированием композитного катода $15\text{TiB}_2\text{-}85\text{CG}$ объединяет результаты всех исследований в представленной работе.

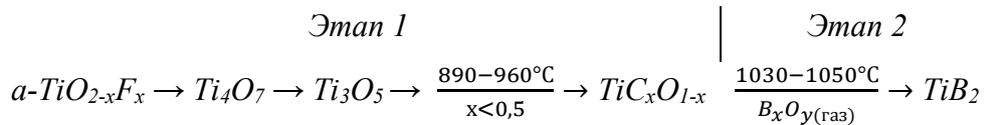
5.5 Выводы по пятой главе

Экономические расчеты подтверждают эффективность практического приложения исследованных технологий низкотемпературного синтеза диборида титана и легирования катодов в конструировании алюминиевых электролизеров нового поколения – электролизёров с дренированным катодным устройством и вертикальными электродами.

По результатам экономических расчетов установлено, что синдицированная технология непрерывного легирования борированием композитного катода $15\text{TiB}_2\text{--}85\text{CG}$ является наиболее надежным и выгодным вариантом реализации для всех типов электролизеров

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В системе $TiO_2-B_2O_3-C$ научно обоснована возможность низкотемпературного синтеза диборида титана TiB_2 и при $1030\div 1050^\circ C$ реализовано последовательное фазообразование



с получением диборида титана технической чистоты.

2. Необходимыми и достаточными условиями низкотемпературного синтеза диборида титана являются:

- Предварительное допирование аморфного оксида титана фтором $TiO_{2-x}F_x$ для стабилизации анатазной модификации оксида титана и переноса анатаз-рутил трансформации (ART) в высокотемпературную зону $900-1000^\circ C$;
- Формирование активной промежуточной фазы оксикарида титана TiC_xO_{1-x} в атмосфере воздуха при $890\div 960^\circ C$ с дефицитным составом по углероду $x < 0,5$;
- Синтез диборида титана TiB_2 при температуре $1030\div 1050^\circ C$ в течение 3-4 часов с участием оксида бора $B_xO_{y(\text{газ})}$ в реакциях фазообразования в газообразном виде:

При соблюдении перечисленных условий конечным продуктом является технически чистый диборид титана TiB_2 . В зависимости от исходного состава реакционной смеси и условий синтеза по одной технологии могут быть получены отдельные продукты – $TiBO_3$, TiC_xO_{1-x} и TiB_2 или их композиции.

3. Реакционная смесь $TiO_2-B_2O_3-C$ в виде геля может быть использована в качестве основного компонента и/или связующего для объемного легирования углеродных или других огнеупорных изделий продуктами синтеза в виде индивидуальных соединений $TiBO_3$, TiC_xO_{1-x} и TiB_2 или их композиций.

4. Термодинамическими расчетами уточнены стандартные потенциалы разложения и особенности электроосаждения оксидов титана и бора на углеродном катоде в условиях электролиза криолитоглиноземных расплавов.

5. Технология электрохимического осаждения бора, титана и алюминия на углеродном катоде из криолитоглиноземных расплавов при $965-970^\circ C$ и плотности тока от $0,4$ до $1,3$ А/см² обеспечивает визуальное смачивание электрода алюминием - «псевдосмачивание». Результаты процесса находятся в прямой зависимости от качества поверхности поликристаллического катода.

6. Химическая и физическая неоднородность поверхности катодов является причиной периодического возникновения концентрационной поляризации, нестабильности

электрохимических процессов, последствия которых выражаются во взаимодействии примесных элементов с материалом катода и разложением составляющих электролита. В результате поверхность катода не только меняет свой состав и физическое состояние, но и пассивируется тугоплавкими соединениями примесей, намерзающим на электроде электролитом.

7. Установленная причинно-следственная связь между неоднородностью поверхности и нестабильностью катодного процесса поликристаллических катодов дает основания утверждать:

➤ Твердые поликристаллические катоды из индивидуальных соединений или их композиций не могут *безусловно* использоваться для электролиза криолитоглиноземных расплавов в любом исполнении, в горизонтальном и вертикальном;

➤ Логичным *условием* применения твердых катодов является организация процессов электролиза с непрерывным восстановлением поверхности, уменьшением ее химической неоднородности и микро-дефектности в течение всего технологического периода.

8. В криолитоглиноземных расплавах при $965\div 970^\circ\text{C}$ и плотности тока $0,7\div 0,8\text{ А/см}^2$ методом борирования углеродтитановых катодов синтезировано смачиваемый алюминием $100\div 500\text{ мкм}$ слой диборида титана. Результатами РФА и SEM-EDS анализов катодных образцов подтверждено присутствие в приповерхностном слое углеродных катодов соединений системы *Ti-B-C*, в том числе *TiB₂*.

9. Установлен механизм формирования Al-смачиваемого *Ti-B-C* катодного слоя, который реализуется через последовательно-параллельные стадии встречных твердо- и жидкофазных потоков бора и титана (в элементарном виде и в виде соединений) с последующим их взаимодействием в зоне переноса и контакта.

Действующий механизм легирования обеспечивает формирование Al-смачиваемого слоя на поверхности и образование *Ti-B-C* соединений в объеме катода в любых, в том числе неблагоприятных условиях процесса электролиза не зависимо от качества поверхности и конфигурации катода.

10. Испытана и внедрена технология дозирования бора через обожженные аноды и борирования примесей тугоплавких металлов в жидком алюминии на промышленных алюминиевых электролизерах ОА320 Казахстанского электролизного завода.

11. Испытания и внедрение технологии борирования расплавов на промышленных электролизерах подтвердили:

- Стабильность технологического режима опытных электролизеров без необходимости корректировки параметров электролиза в период борирования;
- Эффективность очистки алюминия от примесей тугоплавких металлов *V, Ti, Cr, Mn* до уровня стандартов качества;

- Возможность вовлечения в производство нефтяных коксов с высоким содержанием тугоплавких металлов;
- Улучшение эксплуатационных свойств обожженных анодов с микродобавками бора до 300-400 ppm;
- Формирование на поверхности подины 100-200 мкм смачиваемого алюминием слоя вязкой суспензии $Al - MeB_x - MeC_x$ ($Me = Al, Ti, V, Mn, Cr$);
- Формирование на поверхности подины постоянно воспроизводимого смачиваемого алюминием слоя борида ванадия VB_2 .

12. Подтвержденная расчетом себестоимость производства диборида титана низкотемпературным синтезом находится в пределах 40-50 долларов за 1 кг TiB_2 , что позволяет планировать рентабельное производство как индивидуальных соединений, так и композитов на основе диборида титана для футеровки металлургических агрегатов.

13. Экономические расчеты подтверждают эффективность практического приложения исследованных технологий низкотемпературного синтеза диборида титана и легирования катодов в конструировании алюминиевых электролизеров нового поколения – электролизёров с дренированным катодным устройством и вертикальными электродами.

14. По результатам экономических расчетов установлено, что синдицированная технология непрерывного легирования борированием композитного катода $15TiB_2-85CG$ является наиболее надежным и выгодным вариантом реализации для всех типов электролизеров:

- Действующих электролизеров Soderberg и с обожженными анодами ОА любой мощности;
- Нового поколения с дренированным катодом с вертикальным расположением электродов.

Технология непрерывного легирования борированием композитного катода $15TiB_2-85CG$ объединяет результаты всех исследований представленной работы при реализации на практике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patent 400766 U.S. Process of Reducing Aluminum by Electrolysis / Ch. M. Hall. – Appl. No. 207601; Filed: Jul. 9, 1886; Date of Patent: Apr. 2, 1889. – 3 p.
2. Patent 473118 U.S. Apparatus for Producing Aluminum or other Metals/Paul Heroult; U.S. Aluminum Metal Company.–Appl. No.259042; Filed: Dec.27, 1887; Date of Patent: Apr. 19, 1892.–4 p.
3. Haupin, W. Current and energy efficiency of Hall-Heroult cells - past, present and future / W. Haupin and W. Frank // Light Metal Age. – 2002. – №5/6. – PP. 6-8, 10-13.
4. Choate, W. T. U.S. Energy Requirements for Aluminum Production: Historical Perspective, Theoretical Limits and New Opportunities / W. T. Choate, J. A. S. Green. // Special Review for U.S. Department of Energy. – 2003. – 117 p.
5. The Aluminum Association, Inc. “Aluminum Technology Roadmap Workshop”, May 1997.
6. Vanvoren, C. P. AP35: The Latest High Performance Industrially Available New Cell Technology / C. P. Vanvoren et al. // Light Metals. – 2001. – PP. 207-212.
7. Vanvoren, C. P. AP 50: The Pechiney 500 kA Cell /C. P. Vanvoren et al. // Light Metals. – 2001. – PP. 221-226.
8. M. Dupuis. Thermo-Electric Design of a 740 kA Cell, Is There a Size Limit? // ALUMINIUM. – 2005. – Vol.81. - №4. – PP.324-327.
9. Mann, V. Reduction in Power Consumption at UC RUSAL's Smelter 2012-2014 / V. Mann et al. // Light Metals. – 2015. – PP.757-762.
10. Liang Xuemin. The Engineering Design Optimization and Investment Analysis of China’s Electrolytic Aluminum / Liang Xuemin // Pr. of Int. Congress of ICSOBA. Presentation. – 2010. – PP. 135-144.
11. Dingxiong, Lu. New progress on application of NEUI400kA family high energy efficiency aluminum reduction pot (HEEP) technology / Lu Dingxiong, Ban Yungang, Qin Junman, Ai Zijin // Light Metals. – 2011. – PP.443-448.
12. <https://news.cnal.com/2012/11-28/1354070130307894.shtml>. (дата обращения: 05.05.2018).
13. Tabereaux, A. Super high amperage prebake cell technologies in operation at worldwide aluminium smelters / A. Tabereaux // Light Metals Age. – February 2016. – PP.26-29.
14. Lu Dingxiong. New progress on application of NEUI400kA family high energy efficiency aluminum reduction pot (HEEP) technology / Lu Dingxiong, Ban Yungang, Qin Junman, Ai Zijin // Light Metals. – 2011. – PP. 443-448.
15. Dai Yingfei. Performance of SY400 prebake cells / Dai Yingfei et al. // Science and Technology Information. – 2015. – Issue 2. – PP. 101-102.

16. Liu Zhenqian. Commentary on technical status of 500 kA prebaked aluminum cell / Liu Zhenqian, Cao Yabing Wang Xiaokang // The Chinese Journal of Nonferrous Metals (smelting section). – 2015. – Issue 6. – PP. 42-46.
17. Liu, W. Simulation and Measurements on the Flow Field of 600KA Aluminum Reduction Pot / W. Liu et al. // Light Metals. – 2015. – PP.479-482.
18. Zhou, D. Chinalco 600KA Hight Capacity Low Energy Consuption Reduction Cell Development / D. Zhou et al. // Light Metals. – 2015. – PP.484-487.
19. Feng Naixiang. Research and application of energy saving technology for aluminum reduction in China / Feng Naixiang et al. // Light Metals. – 2012. – PP. 563-568.
20. Jie Li. Studies and Issues Related to the Structure Optimization and Process Control of Large Scale Aluminum Reduction Cells /Jie Li// Proccedings of 32nd International ICSOBA Conference, Zhengzhou, China. – 12-15 October 2014. – *Travaux* 43. – Paper KN09.
21. Forte, M. Arvida Aluminum Smelter – AP60 Technological Center, StART-Up Performance / M. Forte et al. // Light Metals. – 2015. – PP.495-498.
22. Горланов, Е. С. Диборид титана для алюминиевых электролизеров. Обзор / Е.С. Горланов, В.Ю. Бажин. – СПб. : Изд-во Политехнического ун-та, 2019. – 439 с.
23. Hydro R&D Focus and Strategy. Online <http://www.hydn.com/en/Our-future/Technology/Research-and-development/Focus-and-strategy/> (дата обращения: 04.05.2018).
24. Aalbu, J. Hydro Technology, 2015-01-16, p. 41. Online <http://www.hydro.com/globalassets/1-english/investor-relations/other-presentations/2015/hydro-technology-update.pdf> (дата обращения: 04.05.2018).
25. Bardel, A. HAL4e – Hydro’s New Generation Cell Technology / A. Bardel et al. // Light Metals. – 2009. – PP.371-376
26. Segatz, M. Hydro`s Cell Technology Path Towards Specific Energy Consumption Below 12 KWH/Kg / M. Segatz et al. // Light Metals. – 2016. – PP.301-305.
27. Lange, H. P. Energieeffektivisering, Hydro, 2010-10-22, p. 12. Online <http://www.ntva.no/seminarer/manus/061009-brandtzaeg.pdf> (дата обращения: 04.05.2018).
28. Thonstad, J. Some properties of alumina sludge / J. Thonstad, P. Johansen and E.W. Kristensen // Light Metals. – 1980. – PP. 227-239.
29. Sorlie, M. and Oye, H.A., Cathodes in Aluminium Electrolysis, Aluminium-Verlag, Diisseldorf, 2nd edition. – 1994.
30. Thonstad, J. Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Heroult Process / J.Thonstad et al. // Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, 2001. - 359 p. - ISBN 3-87017-270-3.
31. Wilkening, S. Erosion rate testing of graphite cathode materials / S. Wilkening and R. Reny // Light Metals. – 2004. – PP. 597-602.

32. Solheim, A. Towards a proper understanding of side ledge facing the metal in aluminium cells / A. Solheim, // *Light Metals*. – 2006. - PP. 429-443.
33. Vasshaug, K. Formation and dissolution of aluminium carbide in cathode blocks / K. Vasshaug et al. // *Light Metals*. – 2009. – PP.1111-1116.
34. Rolseth, S. Studies on possible presence of an aluminium carbide layer or bath film at the bottom of aluminium electrolysis cells / S. Rolseth, E. Skybakmoen, H. Gudbrandsen, J. Thonstad // *Light Metals*. – 2009. – PP. 423-428.
35. Østrem, Ø. Cathode wear in Hall-Heroult cells: Ph.D. thesis, Norwegian University of Science and Technology. – Trondheim, 2012. – 243 p.
36. King, W. R. Electrical resistivity of aluminium carbide at 990-1240 K / W. R. King and R. C. Dorward // *J. Electrochem. Soc.* – 1985. – Vol.132. – PP. 388-389.
37. Pietrzyk, S. The effect of liquid aluminum on the corrosion of carbonaceous materials / S. Pietrzyk, P. Palimaka, W. Gebarowski// *Archives of metallurgy and materials*. – 2014. – Vol. 59. – Is. 2. – PP. 545-550.
38. Liao, X. Carbon Cathode Corrosion by Aluminum Carbide Formation in Cryolitic Melts / X. Liao, H.A. Oye // *Light Metals*. – 1999. – PP. 621-627.
39. Vasshaug, K. The influence of the formation and dissolution of aluminium carbide on the cathode wear in aluminium electrolysis cells: Ph.D. thesis, Norwegian University of Science and Technology, – NTNU, 2008.
40. Gudbrandsen, H. Cathodic dissolution of carbon in cryolitic melts / H. Gudbrandsen, A. Sterten, R. Odegerd // *Light Metals*. – 1992. – PP. 521-528.
41. Li, T. Detailed Model of Electrochemical Cathode Wear in Hall-Heroult Cells / T. Li, S. T. Johansen, and A. Solheim // *Light Metals*. – 2015. – PP.831-836.
42. Li, T. Uneven Cathode Wear in Aluminium Reduction Cells / T. Li, S. T. Johansen, and A. Solheim // *Light Metals*. – 2016. – P.927-932.
43. Novak, B. The effect of cryolite on the formation of aluminium carbide at the carbon aluminium interface / B. Novak, K. Tschöpe, A. P. Ratvik, and T. Grande // *Light Metals*. – 2012. – PP.1245-1250.
44. Novak, B. Fundamentals of aluminium carbide formation / B. Novak, K. Tschöpe, A. P. Ratvik, and T. Grande // *Light Metals*. – 2012. – PP.1343-1348.
45. Novak, B. On the chemical and electrochemical formation of aluminium carbide in aluminium electrolysis: Ph.D. thesis, Norwegian University of Science and Technology. – NTNU, 2013.
46. Novak, B. Formation of Aluminium Carbide in Hall-Heroult Electrolysis Cell Environments / B. Novak, A. P. Ratvik, Zh. Wang and Tor Grande // *Light Metals*. – 2018. – PP. 1215-1222.
47. Landry, J.-R. Laboratory Study of the Impact of the Cathode Grade on the Formation of Deposits on the Cathode Surface in Hall-Heroult Cells / J.-R. Landry et al. // *Light Metals*. – 2018.–PP.1229-1233.

48. Alcorn, T. R. Pilot Reduction Cell Operation Using TiB_2 -G Cathodes / T.R. Alcorn et al. // *Light Metals*. – 1990. – PP.413-418.
49. Patent Spec. 802905 GB. Int. Cl. B23n. C22d. Improvements in or relating to Electrolytic Cells for the Production of Aluminium / Ransley C.E. – Appl. No. 1155/54; Jan. 14, 1954; Filed: Jan. 14, 1955; Date of Patent: Oct. 15, 1958. – 8 p.
50. Patent 2915442 U.S. Cl. 204-67. Production of Aluminum / R.A. Lewis; Kaiser Aluminum & Chemical Corporation. – Appl. No.549347; Filed: Nov. 28,1955; Date of Patent: Dec. 1, 1959. – 5 p.
51. Patent 3028324 U.S. Int. Cl. 204-67. Producing or Refining Aluminum / C.E. Ransley; British Aluminium Company. - Appl. No. 660994; Filed: May 23, 1957; Date of Patent: Apr. 23, 1962. – 34 p.
52. Patent 3400061 U.S. Cl. 204-67. Electrolytic Cell for Production of Aluminum and Method of Making the Same / R.A. Lewis and R.D. Hildebrandt; Kaiser Aluminum & Chemical Corporation. – Appl. No.325228; Filed: Nov. 21,1963; Date of Patent: Sep. 3, 1968. – 6 p.
53. Hudson, T.J. Cathode Technology for Aluminum Electrolysis Cells / T.J. Hudson // *Light Metals*. – 1987. – PP. 321-325.
54. Gessing, A.J. Screening and Avaluation Methods of Cathode Materials for Use in Aluminum Reduction Cells in Presence of Molten Aluminum and Cryolite up to $1000^{\circ}C$ / A.J. Gessing, D.J. Wheeler // *Light Metals*. – 1987. – PP. 327-334.
55. Patent 4376029 US. Int. Cl. C25B 11/04, C25C 3/12. Titanium diboride-graphite composites / Joo L. A., Tucker K. W., McCown F. E.; Great Lakes Carbon Corporation. – Appl. No.: 186181; Filed: Sep. 11, 1980; Date of Patent: Mar. 8, 1983. – 5 p.
56. McIntyre, J. Performance Testing of Cathodic Materials and Designs in a 16 kA Cell and a Test Bed / J. McIntyre et al. // *Light Metals*. – 1987. – PP. 335-344.
57. Tucker, K.W. Stable TiB_2 – Graphite Cathode for Aluminium Production / K.W. Tucker et al. // *Light Metals*. – 1987. – PP. 345-349.
58. Alcom, T.R. Pilot Reduction Cell Operation Using TiB_2 -G Cathodes / T.R. Alcom et al. // *Light Metals*. – 1990. – PP. 413-418.
59. Patent 5279715 U.S. Cl⁵. C25C 3/00, C25C 3/04, C25C 3/06. Process and apparatus for low temperature electrolysis of oxides / A.F. La Camera, K.M. Tomaswick, S.P. Ray, D.P. Ziegler, Alcoa. – Appl. No. 761414; Filed: Sep. 17, 1991; Date of Patent: Jan. 18, 1994. – 17 p.
60. Advanced Anodes and Cathodes Utilized in Energy Efficient Aluminum Production Cells / R. A. Christini et al. // Final Technical Progress Report for Phase III, Cooperative Agreement Number DE-FC07-98ID13666. – November 5, 2001. – 92 p.
61. Wettable Ceramic-Based Drained Cathode Technology for Aluminum Electrolysis / J. N. Bruggeman et al. // Final Technical Progress Report for the Period October 1997 to December 2002 for DE-FC07-97ID13567. – December 31, 2002.

62. Øye, H.A. Properties of Colloidal Alumina-Bonded TiB₂ Coating on Carbon Cathode Materials / Øye H.A. et al. // *Light Metals*. – 1997. – PP. 279–286.
63. Patent 5364513 US. Cl.⁵ C25C 3/08, C25C 3/16, B05D 5/12, B05D 1/36. Electrochemical cell component or other material having oxidation preventive coating / J.A. Sekhar, V. de Nora; Moltech Invent SA. – Appl. No. 898052; Filed: Jun. 12, 1992; Date of Patent: Nov. 15, 1994. – 9 p.
64. Patent 6783655 US. Cl.⁷ C25C 3/06, C25C 3/08, C25C 3/12. Slurry and Method for Producing Refractory Borides and Coatings for Use in Aluminium Electrowining Cells / J.A. Sekhar, J-J. Duruz, J.J. Liu. Moltech Invent SA. – Appl. No. 10/183269; Filed: Jun. 27, 2002; Date of Patent: Aug. 31, 2004. – 7 p.
65. Hiltmann, F. Titanium Diboride Plasma Coating of Carbon Cathode Materials / F. Hiltmann and K. Seitz // *Light Metals*. – 1997. – PP. 379–390.
66. Øye, H.A. Reduction of Sodium Induced Stresses in Hall Heroult Cells / H.A. Øye et al. // *Aluminium*. – 1996. - № 72.
67. Brown, G.D. TiB₂ Coated Aluminium Reduction Cells: Status and Future Direction of Coated Cells in Comalco / G.D. Brown et al. // *Proc. 6th Australasian Aluminium Smelter Technology Conf. and Workshop*, ed. B.J. Welch and M. Skyllas-Kazacos (Queenstown, New Zealand: RACI and the U. of New South Wales, 1998). – PP. 499–508.
68. Boxall, L.G. Use of TiB₂ Cathode Materials: Application and Benefits in Conventional VSS Cells / L.G. Boxall, A. V. Cooke and W. Hayden // *Light Metals*. – 1984. – PP. 573-588.
69. Cooke, A.V. Use of TiB₂ Cathode Materials: Demonstrated Energy Conservation in VSS Cells / A.V. Cooke and W.M. Buchta // *Light Metals*. – 1985. – PP. 545-566.
70. Patent 5658447 US. Cl.⁶ C25C 3/00, C25C 3/06, C25C 3/08, C25C 7/00. Electrolysis Cell and Method for Metal Production / K. D. Watson et al.; Comalco Aluminium Limited. – Appl. No. 454183; Filed: Dec. 17, 1993; Date of Patent: Aug. 19, 1997. – 14 p.
71. *An Aluminum Revolution* / T.M. Leeuwen // *Equity Research Report*, Credit Suisse First Boston Corporation. – June 22, 2000. – 110 p.
72. Future directions for aluminium reduction cell technology / J. Keniry // *7th Australasian Aluminium Smelting Technology conference*, Melbourne, Australia. – November 2001. – 14 p.
73. Aluminium producers promise a cleaner smelting pot / *Nature* 557, 280 (2018) / <https://www.nature.com/articles/d41586-018-05158-1>.
74. Симаков, Д. А. Создание технологии электролиза на инертных анодах / Д. А. Симаков, А. В. Фролов, А. О. Гусев // II Международный конгресс «Цветные металлы-2010», 2-4 сент., г. Красноярск. – 2010. – С. 546-554.
75. Fisher, J. Titanium compounds, inorganic / J. Fisher, T. A. Egerton // *Kirk-Othmer encyclopaedia of chemical technology*. – Wiley, New York: 2001.

76. Fujishima, A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode / A. Fujishima and K. Honda // *Nature*. – 1972. – Vol. 238. – PP.37–38.
77. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов // М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. - 309 с.
78. Пул Ч., Оуэне Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004. - 328 с.
79. Stengl, V. Hydrothermal synthesis of Titania powders and their photocatalytic properties / Stengl V. et al. // *Ceramics – Silikáty*. – 2008. – Vol. 52. – No.4. – PP.278-290.
80. Scherrer, P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*. – 1918. – Vol. 2. – PP. 98-100.
81. Ninsonti, H. Hydrothermal Synthesis of Titanium Dioxide (TiO₂) Micropowder / H. Ninsonti et al. // *Journal of Microscopy Society of Thailand*. – 2009. – Vol.23. – No.1. – PP.91-94.
82. Cerna, M. Hydrothermal synthesis of TiO₂: influence of process conditions on photocatalytic activity / M. Cerna et al. // *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*. – 2011. – Vol. 2. – No.4. – PP. 254-260.
83. Zhang, H. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania / H. Zhang, J. F. Banfield // *J. Mater. Chem*. – 1998. – V. 8, N. 9. – PP. 2073-2076.
84. Chemseddine A., Moritz T. Nanostructuring titania: control over nanocrystal structure, size, shape, and organization // *Eur. J. Inorg. Chem*. – 1999. – V. 1999, N.2. – PP.235-245.
85. Pottier, A. Synthesis of brookite TiO₂ nanopARTicles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media / A. Pottier, C. Chaneac, E. Tronc, L. Mazerolles, J. P. Jolivet // *J. Mater. Chem*. – 2001. – V. 11, N. 4. – PP. 1116-1121.
86. Uekawa, N. Low Temperature Synthesis and Characterization of Porous Anatase TiO₂ NanopARTicles / N. Uekawa, J. Kajiwara, K. Kakegawa, Y. Sasaki // *J. Colloid Interface Sci*. – 2002. – V. 250, N. 2. – PP. 285-290.
87. Bessekhoud, Y. Synthesis of photocatalytic TiO₂ optimization of the preparation conditions / Y. Bessekhoud, D. Robert, J. V. Weber // *J. Photochem. Photobiol. A* – 2003. – V. 157, N.1. – PP. 47-53.
88. Luo, H. Synthesis of Mesostructured Titania with Controlled Crystalline Framework / H. Luo, C. Wang, Y. Yan // *Chem. Mater*. – 2003. – V.15, N. 20. – PP. 3841-3846.
89. Oskam, G. The Growth Kinetics of TiO₂ NanopARTicles from Titanium(IV) Alkoxide at High Water/Titanium Ratio / G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn, P. C. Searson // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – V. 107, N. 8. – PP. 1734-1738.
90. Lee, J. H. Effect of hydrolysis conditions on morphology and phase content in the crystalline TiO₂ nanopARTicles synthesized from aqueous TiCl₄ solution by precipitation / J. H. Lee, Y. S. Yang // *Mater. Chem. Phys*. – 2005. – V. 93, N. 1. – PP. 237-242.

91. Pottier, A. Size tailoring of TiO₂ anatase nanopARTicles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy / A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chaneac, Villain, E. Tronc, J. P. Jolivet // *J. Mater. Chem.* – 2003. – V. 13, N. 4. – PP. 877-882.
92. Sugimoto, T. Synthesis of Uniform Anatase TiO₂ NanopARTicles by the Gel–Sol Method: 2. Adsorption of OH[–] Ions to Ti(OH)₄ Gel and TiO₂ PARTicles / T. Sugimoto, X. J. Zhou // *Colloid Interface Sci.* – 2002. – V. 252, N. 2. – PP. 347-353.
93. Wang, C.-C. Sol–gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals / C.-C. Wang and J. Y. Ying // *Chem. Mater.* – 1999. – Vol.11. – No.11. – P. 3113–3120.
94. Zaban, A. et al. The effect of the preparation condition of TiO₂ colloids on their surface structures / A. Zaban, et al. // *The Journal of Physical Chemistry.* – 2000. – B. 104. – No.17. – PP. 4130-4133.
95. Venkatachalam, N. Sol–gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: Its photocatalytic performance / N. Venkatachalam, M. Palanichamy, V. Murugesan // *Materials Chemistry and Physics.* – 2007. – Vol. 104. – Issues 2–3. – PP. 454-459.
96. Agoudjil, N. Synthesis of porous titanium dioxide membranes / N. Agoudjil and T. Benkacem // *J. Desalination.* – 2007. – Vol. 206. – PP. 531-537.
97. Parra, R. et al. Reaction pathway to the synthesis of anatase via the chemical modification of titanium isopropoxide with acetic acid / R. Parra et al. // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20. – No.1. – PP. 143–150.
98. Kochkar, H. et al. Novel synthesis route to titanium oxides nanomaterials using soluble starch *Journal of Sol-Gel* / H. Kochkar et al. // *Science and Technology.* – 2007. – Vol. 42. - Issue 1. – PP. 27–33.
99. Liu, C. A simple template-free route for the synthesis of mesoporous titanium dioxide materials / C. Liu, L. Fub, J. Economy // *J. Mater. Chem.* – 2004. – Vol.14. – No. 7. – PP. 1187-1189.
100. Zhang, Q. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis. / Q. Zhang, L. Gao, J. Guo // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2000. - Vol. 26. – PP. 207-215.
101. Li, Y. A novel method for preparation of nanocrystalline rutile TiO₂ powders by liquid hydrolysis of TiCl₄/ Y. Li, Y. Fan, Y. Chen // *J. Mater Chem.* – 2002. – Vol. 12. – PP. 1387.
102. Li, Y. Morphological control and photodegradation behavior of rutile TiO₂ prepared by a low-temperature process / Y. Li, J. Liu, Z. Jia // *Materials Letters Volume.* – 2006. – Vol. 60. – Issues 13–14. – PP. 1753-1757.
103. Paola, A. D. et al. Highly Active Photocatalytic TiO₂ Powders Obtained by Thermohydrolysis of TiCl₄ in Water / A. D. Paola, et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113. – PP. 15166–15174.

104. Lee, J. H. Effect of hydrolysis conditions on morphology and phase content in the crystalline TiO₂ nanopARTicles synthesized from aqueous TiCl₄ solution by precipitation / J. H. Lee, Y. S. Yang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2005. – Vol. 93. – Issue 1, 15. – PP. 237-242.
105. Zhu, J. et al. Nanocrystalline Anatase TiO₂ Photocatalysts Prepared via a Facile Low Temperature Nonhydrolytic Sol-gel Reaction of TiCl₄ and Benzyl Alcohol / J. Zhu, et al. // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2007. – Vol.76. – Vol. 82-91.
106. Xie, Y. Low temperature preparation and characterization of N-doped and NS-codoped TiO₂ by sol-gel route / Y. Xie, Q. Zhao, X. J. Zhao, Y. Li // *Catalysis Letters*. – 2007. – Vol.118. – Vol.3-4. – PP. 231-237.
107. Cassaignon, S. Selective synthesis of brookite, anatase and rutile nanopARTicles: thermolysis of TiCl₄ in aqueous nitric acid / S. Cassaignon, M. Koelsch, J.P. Jolivet // *J.Mater.Sci.* – 2007. – V. 42, N. 16. – PP. 6689-6695.
108. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. М.: Химия, 1988. - 464 с.
109. Ливанова Н. М. Коагуляционное структурообразование в концентрированных гидродисперсиях двуокиси титана: дисс. ... канд. хим. наук. М., 1968. 139 с.
110. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии: учебник для вузов. СПб.: Химия, 1995. - 400с.
111. Духин С.С., Шилов В.Н. Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. Киев: Наук. думка, 1972. - 207 с.
112. Parks, G. A. The zero point of charge / G. A. Parks, P. L. de Bruyn // *J. Phys. Chem.* – 1962. – Vol. 66. – PP. 967-972.
113. Kosmulski, M. The pH-dependant surface charging and points of zero charge / M. Kosmulski // *J. Colloid Interface Sci.* – 2002. – Vol.253. – PP.77-87.
114. Бессуднова, Е. В. Синтез и исследование наноразмерных частиц диоксида титана для применения в катализе и нанобиотехнологиях: спец. 02.00.04 - физическая химия / Дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. – Новосибирск, 2014. – 145 с.
115. Калинин, В. Т. Исследование и разработка методов получения порошков сложных оксидов редких элементов IV-V групп и щелочных или щелочноземельных элементов заданного гранулометрического состава / В.Т. Калинин, Э.П. Локшин, В.И. Иваненко, О.Г. Громов // Статьи трудов конференции к 75-летию КНЦ «Формирование основ современной стратегии природопользования в Евро-Арктическом регионе». – Апатиты: КНЦ, 2005.
116. Banerjee, A.N. The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO₂-based nanostructures / A.N. Banerjee // *Nanotechnology, Science and Applications*. – 2011. - №4. – PP. 35-65.

117. А.А. Нестеров, В.В. Криков. Избранные главы неорганической химии: Учебник. – Ростов-на-Дону, 2008. – 368 с.
118. Гусев, А. И. Ближний порядок и диффузное рассеяние в нестехиометрических соединениях / А.И. Гусев // Успехи физических наук. – 2006. - Т. 176. - №7. – С.717-743.
119. Wahlbeck, P. G. Reinvestigation of the Phase Diagram for the System Titanium–Oxygen / P. G. Wahlbeck and P. W. Gilles // Journal of The American Ceramic Society. – 1966. – Vol. 49. – Issue 4. – PP. 180-183.
120. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т. 3. Кн. 1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 2001. - 872 с.
121. Simons, P. Y. The structure of TiO₂ II, a high-pressure phase of TiO₂ / Simons P. Y., Dacheville F. // Acta Crystallographica. – 1967. – Vol.23. - №2. - PP. 334-336.
122. Лучинский Г. П. Химия титана. М.: Изд-во «Химия», 1971. - 470 с.
123. Ahonen, P. Aerosol production and crystallization of titanium dioxide from metal alkoxide droplets / Petri Ahonen // Technical Research Center of Finland. VTT Publications 439. Espoo, 2001. – 56 p.
124. Кузьмичева, Г.М. Рентгенография наноразмерных объектов. Часть II: Учебное пособие. – М.: МИТХТ им. М. Ломоносова, 2010. – 80 с.
125. Дмитриева, Л. В. Сравнение параметров спектров ЯМР ядер ⁴⁷Ti, ⁴⁹Ti в рутиле и анатазе / Л. В. Дмитриева и др. // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41. – Вып. 7. – С. 1204-1206.
126. Cromer, D. T. The structures of anatase and rutile / D. T. Cromer, K. Herrington // Journal American Chemical. Society. - 1955. - V.77. - №18. - PP. 4708-4709.
127. Bally, Alain Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films / These № 2094. Pour l'obtention du grade de docteur es sciences – 1999. - Lausanne, EPFL. – 132 p.
128. Bidaye, P. P. A Simple Method for Synthesis of S-Doped TiO₂ of High Photocatalytic Activity / P. P. Bidaye, D. Khushalani, J. B. Fernandes // Catal Lett. – 2010. – P. 169-174. – DOI 10.1007/s10562-009-0217-3
129. Hanaor D.A.H. Review of the anatase to rutile phase transformation / Hanaor D.A.H., Sorrell C.C. // J. Mater. Sci. - 2011. - V. 46 - № 4 - PP.855-874.
130. Landmann M. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂ / Landmann M., Rauls E., Schmidt W.G. // J. Phys.: Condens. Matter - 2012. - V. 24 - № 19 - P.195503.
131. Е.В. Бессуднова. Синтез и исследование наноразмерных частиц диоксида титана для применения в катализе и нанобиотехнологиях: спец. 02.00.04 - физическая химия / Дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. – Новосибирск, 2014. – 145 с.
132. Smith, S. J. Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: Analysis of phase stability / Smith S.J. et al. // American Mineralogist. – 2009. – Vol. – No. 94. – PP. 236-243.

133. Shannon, R. D. Kinetics of the anatase-rutile transformation / R.D. Shannon and J.A. Pask // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1965. – V.48. – PP. 391-398.
134. Rao, C. N. R. Kinetics and thermodynamics of the crystal structure transformation of spectroscopically pure anatase to rutile / C. N. R. Rao // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1961. – No. 39. – PP. 498-500.
135. Jamieson, J.C. Pressure-Temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO₂ (II): A Discussion / J.C. Jamieson and B. Olinger // *The American Mineralogist*. – 1969. – Vol. 54. – PP. 1477-1481.
136. Navrotsky, A. Enthalpy of the anatase-rutile transformation / A. Navrotsky and O. J. Kleppa // *Journal of the American Ceramic Soc.* – 1967. – V.50. – PP. 626.
137. Stull, D. R., "JANAF Thermochemical Tables," Joint Army-Navy-Air Force-ARPA-NASA Thermochemical Working Group. -1996.
138. Suzuki, A. The kinetics of the transition of titanium dioxide / A. Suzuki and Y. Kotera // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1962. – No.35. – PP. 1353-1357.
139. Banfield, J. F. TiO₂ accessory minerals: coarsening, and transformation kinetics in pure and doped synthetic nanocrystalline materials / J. F. Banfield, B. L. Bischoff, and M. A. Anderson // *Chemical Geology*. – 1993. – No. 110. – PP. 211-231.
140. Czanderna, A. W. The Anatase-Rutile Transition: PART 1. - Kinetics of the Transformation of Pure Anatase / A. W. Czanderna, C. N. R. Rao and J. M. Honig // *Trans. Faraday Soc.* – 1958. – V.54. – PP. 1069-1073.
141. Shannon, R.D. Topotaxy in anatase-rutile transformation / R.D. Shannon and J.A. Pask // *The American Mineralogist*. – Vol. 49. – 1964. – PP. 1707-1717.
142. Heald, E.F. Kinetics and mechanism of the anatase/rutile transformation, as catalyzed by ferric oxide and reducing conditions / E.F. Heald, C.W. Weiss // *American Mineralogist*. – 1972. – Vol. 57. – PP. 10-23.
143. MacKenzie, K. J. D. The calcination of titania V. Kinetics and mechanism of the anatase-rutile transformation in the presence of additives / K. J. D. MacKenzie // *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*. – 1975. – Vol. 74. – PP.77-84. Hishita, S. Inhibition mechanism of the anatase-rutile phase transformation by rare eARTH oxides / S. Hishita, I. Mutoh, K. Koumoto, and H. Yanagida // *Ceramics International*. – 1983. – No.9. – PP. 41-47.
144. Gribb, A. A. PARTICle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂ / A. A. Gribb and J. F. Banfield // *American Mineralogist*. – 1997– Vol. 82. – PP. 717-728.
145. Hishita, S. Inhibition mechanism of the anatase-rutile phase transformation by rare eARTH oxides / S. Hishita, I. Mutoh, K. Koumoto, and H. Yanagida // *Ceramics International*. – 1983.–No.9. – PP. 41-47.

146. Kumar, K. P. Textural Evolution and Phase Transformation in Titania Membranes: PART 2. - Supported Membranes / K. P. Kumar, A. J. Burggraaf, T. Okubo and H. Nagamoto // *J. Mater. Chem.* – 1993. – V.3. – No.11. – PP. 1151-1159.
147. Dacheville, F. Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO₂(II) / Dacheville F., Simons P. Y. and R. Roy // *Amer. Mineral.* – 1968. – Vol. 53. – PP. 1929-1939.
148. Kumar, RNP. Growth of Rutile Crystallites During the Initial Stage of Anatase-to-Rutile Transformation in Pure Titania and in Titania-Alumina Nanocomposites / RNP Kumar, Krishnankutty-Nair // *Scripta Metallurgica et Materialia.* – 1995. – Vol. 32. – PP. 873.
149. Ding, X.-Z. Grain size dependence of anatase-to-rutile structural transformation in gel-derived nanocrystalline powders / X.-Z. Ding, X. -H. Liu, & Y.-Z. He // *Journal of Materials Science Letters.* – 1996. – No.15. – PP. 1789-1791.
150. Vargas, S. Effects of Cationic Dopants on the Phase Transition Temperatures of Titania Prepared by the Sol-Gel Method / S. Vargas, R. Arroyo, E. Haro and R. Rodríguez // *J. Mater. Res.* – 1999. – V.14. – No. 10. – PP. 3932-3937.
151. Vargas, S. Effects of Cationic Dopants on the Phase Transition Temperatures of Titania Prepared by the Sol-Gel Method / S. Vargas, R. Arroyo, E. Haro and R. Rodríguez // *J. Mater. Res.* – 1999. – V.14. – No. 10. – PP. 3932-3937.
152. Ihara, T. Visible- light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen deficient structure and by nitrogen doping / T. Ihara et al. // *Appl Catal B Environ.* – 2003. – Vol.42. – No. 4. – P.403-409.
153. Nowotny, J. Titanium dioxide for solar-hydrogen. III. Kinetic effects at elevated temperatures / J. Nowotny, T. Bak, M. K. Nowotny, L. R. Sheppard // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2007. – Vol. 32. – No.14. – PP. 2644-2650.
154. Choi, W. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics / W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann // *Journal of Physical Chemistry.* – 1994. – V.98. – PP. 13669-13679.
155. Akpan, U. G. The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. Review. / U. G. Akpan, B. H. Hameed // *Applied Catalysis A. General.* – 2010. – Vol. 375 – PP. 1–11.
156. Serpone, N. Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? / N. Serpone // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110. – No. 48. – PP. 24287-24293.
157. Yamamoto, O. Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells / O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Nöda // *Solid State Ions.* – 1987. - Vol. 22. – PP. 241 - 246.
158. Asahi, R. Visible light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides / R. Asahi et al. // *Science.* – 2001. – V.293. – PP. 269-271.

159. Wang, H. Second-generation photocatalytic materials: anion-doped TiO₂ / H. Wang and J. P. Lewis. // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 2006. – No.18. – PP.421–434.
160. Ивичева, С.Н. Влияние анионов, стабилизирующих золи, при синтезе порошков высокодисперсного диоксида титана и 3D-нанокмозитов на основе SiO₂/TiO₂ / С.Н. Ивичева и др. // *Физика твердого тела.* – 2013. – Т.55. – Вып. 5. – С.1027-1034.
161. Yu, J. C. et al. Effects of F⁻ Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders / J. C. Yu et al // *Chem. Mater.* – 2002. – Vol. 14. – PP. 3808-3816.
162. Патент 2317947 Российская Федерация. МПК С 01 G23/053. Способ получения фотокаталитического диоксида титана / Локшин Э. П., Седнева Т. А., Калинин В. Т.; заявитель и патентообладатель Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН. - № 2006121871/15; заявл. 19.06.2006; опубл. 27.02.2008; Бюл. № 6. – 10 с.
163. Седнева, Т. А. Зависимость фазовых переходов и фотокаталитической активности наноразмерного диоксида титана от допирования фторид-ионами / Т. А. Седнева и др. // *Перспективные материалы.* – 2007. - №6. – С. 49-55.
164. Локшин, Э.П. Термостойкость и фотокаталитическая активность модифицированного анионами диоксида титана / Э.П. Локшин, Т.А. Седнева, А.Т. Беляевский, В.Т. Калинин // *Тезисы докладов Всероссийской конференции «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта».* – Новосибирск, 2007. – С.270-272.
165. Spurr, R. A. Quantitative analysis of anatase- rutile mixtures with an X-ray diffractometer / R. A. Spurr and H. Myers // *Analytical Chemistry.* – 1957. – V.29. – No.5. – PP. 760-762.
166. Patent 2678870 US. Int. Cl. 23-14.5. Manufacture of refractory metal / Cooper H. S., Heights Sh. - Appl. No. 169530; Filed: June 21, 1950; Date of Patent: May 18, 1954. – 4 p.
167. Patent 2973247 US. Int. Cl. C01B35/04. Titanium boride and method for making same / H. Espenschied; Lead Company. – Appl. No.397470; Filed: Dec. 10, 1953; Date of Patent: 28.02.1961-2 p.
168. Patent 3328127 U.S. Int. Cl. 23-204. Process for the production of refractory hard metal borides / Alva C. Byrns; Kaiser Aluminum and Chemical Corporation. – Appl. No. 170236; Filed: Jan. 31, 1962; Date of Patent: June. 27, 1967. – 3 p.
169. Hove, J. E. Modern Ceramics: Some Principles and Concepts / J. E. Hove and W. C. Riley // John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965.
170. Kim, J. J. TiB₂ Powder Production for Engineered Ceramics / J. J. Kim, and C. H. McMurthy // *Ceramic Engineering and Science Proceedings.* – 1985. – Vol. 6 (9-10). – PP. 1313-1320.
171. Самсонов Г. В., Бориды / Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.

172. Patent 4465581 US. Int. Cl.³ C25B 11/04. Composite of TiB₂ – Graphite / Juel L.H. et al.; Great Lakes Carbon Corporation. - Appl. No. 287129; Filed: Jul. 27, 1981; Date of Patent: Aug. 14, 1984. – 5 p.
173. Patent 4500643 US. Int. Cl. C04H 35/58. Shaped refractory metal boride ARTicles and method of making them / Gesing A. J., Stratford G.; Alcan International Limited. - Appl. No.: 565622; Filed: Dec. 27, 1983; Date of Patent: Feb. 19, 1985. – 9 p.
174. Patent 5087592 US. Int. Cl.5 C04B 35/58; C01B 35/04; C01B 6/13; C01B 35/00. Method for producing platelets of borides of refractory metals / Nadkarni S. K.; Alcan International Limited. - Appl. No.: 528856; Filed: May 25, 1990; Date of Patent: Feb. 11, 1992. – 8 p.
175. Patent WO № 00/29644. C25C 3/08. Wettable and erosion/oxidation-resistant carbon-composite materials / Mirtchi A. A. and Bergeron J., 2000.
176. Patent 7462271 US. Int. Cl. C25B 11/12. Stabilizers for titanium diboride-containing cathode structures / Dionne M., Bergeron J., Mirchi A. A.; Alcan International Limited. - Appl. No.: 10/723966; Filed: Nov. 26, 2003; Date of Patent: Dec. 9, 2008. – 8 p.
177. Ефимова, К. А. Исследование и технологическая реализация процессов боридообразования при плазмометаллургической переработке титан-борсодержащего сырья: спец. 05.16.02 - металлургия чёрных, цветных и редких металлов / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Новокузнецк, 2017. – 166 с.
178. Global Titanium Diboride Market by Manufacturers, Regions, Type and Application, Forecast to 2023. – 2018. – 149 p.
179. Kohzaki, M. Production of TiB₂ based Ti-B-C coated tools for cutting titanium alloy / M. Kohzaki // 26th Annual Meeting of the American Society for Precision Engineering. – 2011. -Vol. 52. – PP.377–380.
180. Serlire, M. Cathodes in Aluminum Electrolysis / M. Serlire, H.A. Oye // Dusseldorf: Aluminum Verlag, 2010. – 698 p.
181. Peshov, P. On the Borothermic preparation of Titanium Zirconium and Hafnium Diborides / P. Peshov and G. Bliznakov // J. Less Common Metals. – 1968. – Vol.14. – PP.23.
182. Амосов, А. П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А.П. Амосов, П.П. Коровинская, А Г. Мержанов: Учеб. пособие. / Под научной редакцией В. Н. Анциферова. — М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с. – ISBN 978-5-94275-360-3.
183. Yamada, O. High Pressure Self-Combustion Sintering of Silicon Carbide / O. Yamada, Y. Maimed, and M. Koizumi // American Ceramic Society Bulletin. – 1985. – Vol. 64. - No. 2. – PP. 319-321.

184. Choi, Y. Processing Effects on the Morphology of Titanium Carbide in Self-Propagating High-Temperature Synthesis / Y. Choi, M. E. Mullins, K. Wijayatileke and J. K. Lee // High Temperature Technology - 1990. - Vol. 8. – No. 3. – PP. 227-229,
185. Deevi, S. C. Structure of the Combustion Wave in the Combustion Synthesis of Titanium Carbide / S. C. Deevi // Journal of Materials Science. – 1991. – Vol. 26. – No. 10. – PP. 2662-2670.
186. Gras, C. et al. In situ synchrotron characterization of mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis applied in Mo-Si system / C. Gras et al // Acta Mater. – 1999. – Vol. 47. – PP. 2113-23.
187. Patent Spec. 1273523 GB. Int. Cl. B01J2/00; C01B35/04. Improvemens in or relating to arc plasma treatment. // J.K. Tylko, C.S. Davis; Tetronics Res. and Dev. Company. - Appl. No. 10606/68; Filed: Mar. 5, 1968; Date of Patent: May 10, 1972. – 2 p.
188. Patent 4353885 US. Int. Cl.3 C01B 35/04. Titanium diboride ARTicle and method for preparing same / Hoekje H. H.; PPG Industries, Inc. - Appl. No. 241986; Filed: May 9, 1981; Date of Patent: Oct. 12, 1982. – 33 p.
189. Галевский Г.В., Руднева В.В. Особенности процессов боридообразования в условиях плазменного потока /Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сборник научных трудов/ СибГИУ – Новокузнецк, 2010. – Вып.26. - С.111-116.
190. Patent 5160698 US. Int. Cl.⁵ B22F 9/18; C22C 32/00. Process for producing metal borides using finely comminuted mixture of reactants / B. Khazai, W.G. Moore; The Dow Chemical Company. - Appl. No.724618; Filed: Jul. 2, 1991; Date of Patent: Nov.3, 1992. – 7 p.
191. Кос, R. Production of TiB₂ from a precursor containing carbon coated TiO₂ and B₄C / R. Кос, D. B. Hodge // J. of Materials Science Letters. – 2000. – No.19. – PP.667-669.
192. Krishnarao, R.V. Studies on the formation of TiB₂ through carbothermal reduction of TiO₂ and B₂O₃ / R.V. Krishnarao, J. Subrahmanyam // Materials Science and Engineering A362. – 2003. – PP.145-151.
193. Patent 8216536 US. Int. Cl. C01B 35/04, C04B 35/00. Methods of making titanium diboride powders / J. C. McMillen; Alcoa Inc. – Appl. No. 12/916437; Filed: Oct. 29, 2010; Date of Patent: Jul. 10, 2012. – 29 p.
194. Патент 2513398 Российская Федерация. МПК C01B 35/04, C01G 23/00. Способы изготовления порошков диборида титана / Д. С. Макмиллен; заявитель и патентообладатель Алкоа Инк. - 2012122247/05; заявл. 29.10.2010; опубл. 20.04.2014 Бюл. № 11. – 2 с.
195. Roth, C. Importance of Fuel Cell Tests for Stability Assessment—Suitability of Titanium Diboride as an Alternative Support Material / C. Roth et al. // Energies. – 2014. – №7. – PP.3642-3652. – doi:10.3390/en7063642.

196. Ваца, L'. Adapting of sol-gel process for preparation of TiB₂ powder from low-cost precursors / L'. Ваца, N. Stelzer // *J. European Ceramic Society*. – 2008. – Vol.28. – Issue 5. – PP. 907-911.
197. Патент 2559482 РФ. МПК C01B 35/04; B82B 1/00; B82Y 30/00. Способ получения диборида титана / Е. В. Антонова, А. Г. Баннов, Ю. Л. Круцкий и др. / заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет», Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. – 2013156224/05, заявл. 17.12.2013; опубл. 10.08.2015, Бюл. №22 – 4 с.
198. Ma, Ai-qiong. The Thermodynamic Analysis on the System of TiO₂-B₂O₃-C / Ma Ai-qiong, Jiang Ming-xue // *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 27. - №5. – PP. 957-962.
199. Ma, Ai-qiong. Jiang Ming-xue, Wang Zhen. Synthesis of Titanium Diboride by Carbothermal Reduction Method / Ma Ai-qiong, Jiang Ming-xue, Wang Zhen // *J. of the Chinese Ceramic Society*. – 2010. – Vol.38. – No.10. – PP.1867 – 1871.
200. Ma, Ai-qiong. Predominance area phase diagram analysis about synthetic reaction mechanism of TiB₂ / Ma Ai-qiong, Jiang Ming-xue // *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. – 2011. – Vol.21. - №6. – PP. 1409-1414.
201. Ma Ai-qiong, Jiang Ming-xue, WU Zhihong. Reactionary mass transfer mechanism of TiB₂ synthesized by carbothermal reduction method// *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. – 2013. – Vol.23. - №6. – PP. 1605-1610.
202. Андрущенко, В. П. Термический анализ сахаросодержащих сиропов / В.П. Андрущенко, А.Н. Кашурин // *Изв. ВУЗов. Пищевая технология*. – 1990. - №4. – С.89-91.
203. Sevim, F. Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data / F. Sevim, F. Demir, M. Bilen and H. Okur // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2006. – V.23. - №5 – PP.734-738.
204. Derun, E. M. Characterization and thermal dehydration kinetics of admontite mineral hydrothermally synthesized from magnesium oxide and boric acid precursor / E. M. Derun, A. S. Kipcak, F. T. Senberber, and M. S. Yilmaz // *Research on Chemical Intermediates*. – 2015. – Vol. 41. - Issue 2. – PP. 853–866.
205. Rotaru, A. Thermal and kinetic study of hexagonal boric acid versus triclinic boric acid in air flow / A. Rotaru // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2016. – Vol. 127. – 1. – PP.755–63. – doi:10.1007/s10973-016-5583-7.
206. Nazarenko, O. B. Effect of Boric Acid on Volatile Products of Thermooxidative Degradation of Epoxy Polymers / O. B. Nazarenko et al. // *Journal of Physics. Conference Series* 671. – 2016. – doi:10.1088/1742-6596/671/1/012041.

207. Тихонов, В. А. Разработка технологии нанодисперсного диоксида титана из растворов тетрахлорида титана: спец. 05.17.01 – Технология неорганических веществ / Диссертация на соиск. уч. ст. кандидата технических наук. – Пермь, 2016. – 126 с.
208. Смирнова, В. В. Разработка технологии получения нанопористого сорбента на основе диоксида титана для очистки питьевой воды / В. В. Смирнова, П. В. Божко, Т. В. Коновчук // Современные техника и технологии: сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 3 т. Т. 3 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 431 с.
209. Смирнова, В. В. Разработка технологии получения функциональных сорбентов на основе TiO_2 : спец. 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов / Диссертация на соиск. уч. ст. кандидата технических наук. – Томск, 2014. – 195 с.
210. Patent 3258316 US. Int. Cl. 23-343. Preparation of metal borides / Tepper F. et al.; M.S.A. Research Corp. - Appl. No.: 322265; Filed: Jul. 29, 1963; Date of Patent: Jun. 28, 1966. – 5 p.
211. Axelbaum, R.L. Wet chemistry and combustion synthesis of nanopARTicles of TiB_2 / R.L. Axelbaum et al. // NanoStructured Materials. – 1993. - No.2. – PP.139-147.
212. DuFaux, D. P. Nanoscale Unagglomerated Nonoxide PARTicles from a Sodium Coflow Flame / D. P. DuFaux, R. L. Axelbaum // Combustion and Flame. – 1995. – No.100. – PP. 350-358.
213. Axelbaum, R. L. Gas-phase combustion synthesis of titanium boride (TiB_2) nanocrystallites / R. L. Axelbaum, D. P. DuFaux, and C. A. Frey // J. Mater. Res. – 1996. – Vol. 11. – No. 4. – PP.948-954.
214. Gu, Y. A mild solvothermal route to nanocrystalline titanium diboride / Y. Gu et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2003. – No.352. – PP.325–327.
215. Shi, L. A convenient solid-state reaction route to nanocrystalline TiB_2 / L. Shi et al. // Inorganic Chemistry Communications. – 2004. – No.7. – PP.192-194.
216. Chen, L. A reduction–boronation route to nanocrystalline titanium diboride / L. Chen et al. // Solid State Communications. – 2004. – No.130. – PP. 231–233.
217. Chen, L. A facile one-step route to nanocrystalline TiB_2 powders / L. Chen et al. // Materials Research Bulletin. – 2004. – No.39. – PP.609–613.
218. Патент 2354503 Российская Федерация. МПК В22F9/16, С01В35/04. Способ получения нанопорошков диборида титана / Александровский С.В. и др.; заявитель и патентообладатель "Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова (технический университет)". – 2007126485/02, заявл. 11.07.2007; опубл. 10.05.2009, Бюл. № 13. – 5 с.
219. Fard, H. S. P. Preparation of titanium diboride powders from titanium alkoxide and boron carbide powder / H. S. P. Fard and H. Baharvandi // Indian Academy of Sciences.Bull. Mater. Sci. – 2011. – Vol. 34. – No. 4. – PP. 883–886.

220. Патент 2498880 Российская Федерация. МПК В22F, С01В, С04В. Способ получения порошка диборида титана для материала смачиваемого катода алюминиевого электролизера / В.В. Иванов, С.Ю. Васильев, В.К. Лауринавичюте, А.А. Черноусов, И.А. Блохина; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО "Сибирский федеральный университет". - 2012134603/02; заявл. 13.08.2012; опубл. 20.11.2013 Бюл. № 32. – 8 с.
221. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3т.: Т.1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
222. Кузьма Ю.Б. Двойные и тройные системы, содержащие бор: Справочник / Ю. Б. Кузьма, Н. Ф. Чабан. - М.: Metallurgia, 1990. - 316 с.
223. Decker, B.F. The crystal structure TiB_2 / B. F. Decker, J. S. Kasper // Acta Crystallography. - 1954. - Vol.7. – PP. 77-80.
224. Fahrenholtz, W. G. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium / W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy, and J. A. Zaykoski // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. - Vol. 90. - PP. 1347-1364.
225. Vajeeston, P. Electronic structure, bonding, and ground-state properties of AlB_2 -type transition-metal diborides / P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi, and R. Asokamani // Physical Review B. – 2001. – Vol. 63. – PP. 045115.
226. Post, B. Transition metal diborides / B. Post, F. W. Glaser and D. Moskowitz // Acta Metallurgica. – 1954. – Vol. 2. – PP. 20-25.
227. Alling, B. et al. A theoretical investigation of mixing thermodynamics, age-hardening potential, and electronic structure of ternary $M^{1-x}M^2_xB_2$ alloys with AlB_2 type structure / B. Alling, et al. // Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5 – PP. 9888.
228. Higashi, I. Crystal Growth of Borides and Carbides of Transition Metals from Molten Aluminum Solutions / I. Higashi, Y. Takahashi, and T. Atoda // J. Cryst. Growth. – 1976. – Vol. 33. – P. 207-211.
229. Lonngberg, B. Thermal Expansion Studies on the Group IV-VII Transition Metal Diborides / B. Lonngberg // J. Less-Com. Met. – 1988. – Vol. 141. – PP. 145-156.
230. W. G. Fahrenholtz, J. Binner and J. Zou // Journal of Materials Research. – 2016. – Vol. 31. – PP. 2757-2772.
231. Basu, B. Processing and properties of monolithic TiB_2 based materials / B. Basu, G. B. Raju and A. K. Suri // International Materials Reviews. – 2006. – Vol. 51. – PP. 352-374.
232. Heidari, Hamed. Development of wettable cathode for aluminum smelting: Ph.D. thesis. – Universite' Laval, Que'bec, QC, Canada, 2012. – 179 p.
233. B. Basu and K. Balani, "Bonding, Structure, and Physical Properties," in Advanced Structural Ceramics, Edited by B. Basu and K. Balani, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, pp. 28-29, 2011.

234. Fahrenholtz, W. G. Oxidation of ultra-high temperature transition metal diboride ceramics / W. G. Fahrenholtz and G. E. Hilmas // *International Materials Reviews*. – 2012. – Vol. 57. – PP. 61-72.
235. Xiao-Bing, W. The electronic structure and chemical stability of the AlB_2 -type transition-metal diborides / W. Xiao-Bing, T. De-Cheng and W. Li-Long // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1994. – Vol. 6. – PP. 10185.
236. G. Wen, S. B. Li, B. S. Zhang, Z. X. Guo Reaction synthesis of TiB_2 –TiC composites with enhanced toughness // *Acta Metall.* – 2001. - Vol. 41. – PP.1463-1470.
237. Gupta, N. Ballistic Studies on TiB_2 -Ti Functionally Graded Armor Ceramics / Neha Gupta et al. // *Defence Science Journal*. – 2012. – Vol.62. – No.6. – PP. 382-389. – DOI: 10.14429/dsj.62.2666.
238. Munro, R. G. Material Properties of Titanium Diboride / Ronald G. Munro // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* – 2000. – Vol.105. – No.5. – PP.709-720.
239. Nikzada, L. B. Chemically and mechanically activated combustion synthesis of B_4C – TiB_2 composites / L. B. Nikzada, et al. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2012. - Vol. 35. – PP. 41–48.
240. Серебрякова, Т.И. Высокотемпературные бориды / Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев. – М.: Металлургия, Челябинское отделение, 1991. – 368 с.
241. Самсонов Г.В. Твердые соединения тугоплавких металлов / Г.В. Самсонов, Я.С. Уманский – М.: Металлургия, 1957. – 370 с.
242. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения: Справочник / Г.В. Самсонов, И.М. Виноцкий. - 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.,
243. Самсонов Г.В. Анализ тугоплавких соединений / Г.В. Самсонов и др. М.: Металлургиздат, 1962. – 256 с.
244. Ledbetter H. M. Elastic-stiffness coefficients of titanium diboride / H M. Ledbetter, Sudook A. Kim, T Tanaka // *J. Res Natl Inst Stand Technol.* – 2009. - № 114. – PP. 333-339.
245. Бор, его соединения и сплавы / Г.В. Самсонов и др. – Киев: Изд-во АН УССР, 1960. - 590 с.
246. Weirauch Jr. D. A. The wettability of titanium diboride by molten aluminum drops / D. A. Weirauch Jr., W. J. Krafick, G. AckART, P. D. Ownby// *Journal of Materials Science*. - 2005. -Vol.40. - PP. 2301-2306.
247. Aizenshteina M. How does the composition of quasi-stoichiometric titanium diboride affect its wetting by molten Cu and Au? / M. Aizenshteina, [et. al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2007. - Vol. 442(1-2). - PP. 375-378.
248. Eustathopoulos N. Wetting by liquid metals-application in materials processing: the contribution of the Grenoble group / N. Eustathopoulos // *Metals - Open Access Metallurgy Journal*. -2015. - Vol.5(1). - PP. 350-370.

249. Сабуров В.П. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / В.П. Сабуров [и др.]. - Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. - 344 с.
250. Tampieri, A. Oxidation of Monolithic TiB_2 and of Al_2O_3 - TiB_2 Composite / A. Tampieri and A. Bellosi // *J. Mater. Sci.* – 1993. – Vol. 28. – PP.649-653.
251. Irving, R. J. The Oxidation of Titanium Diboride and Zirconium Diboride at High Temperatures / R. J. Irving and I. G. Worsley // *J. Less-Common Met.* – 1968. – Vol.16. – PP.103-112.
252. R. K, Williams, P. F. Becher. and C. B. Finch // *Appl. Phys.* – 1984. – Vol. 56. – No. – No. 8. – PP. 2295-2302.
253. J. D. Kau. Microwave Sintering of Titanium Diboride / J. D. Kau, R. D. Blake, and C. P. Scherer // *Ref. Met. Hard Mater.* – 1989. – Sept. – PP. 175-179.
254. Kulpa, A. Oxidation of TiB_2 Powders below $900^\circ C$ / A. Kulpa, T. Troczynski // *J. of the American Ceramic Society.* – 1996. – Vol. 79. - №2. – PP. 518-520.
255. Weimer, A. W. Rapid Carbothermal Reduction of Boron Oxide in a Graphite Transport Reactor / Weimer A. W., Moore W.G., Roach R.P., Hitt J.E. // *AIChE J.* - 1991. - Vol.37. - No.5. - PP.759–768.
256. Bagaratyan, N.V. Ionization of vapor over a mixture of (B_2O_3+B) by electron impact. Ionization potentials of B_2O_3+B molecules / Bagaratyan N.V., Makarov A.V. // *Bulletin of Moscow University. Series. 2. Chemistry.* 1998. Vol. 39. No. 2. pp. 91–93.
257. Dacic, B.Z. Thermodynamics of gas phase carbothermic reduction of boron-anhydride / Dacic B.Z. Jokanovic V., Jokanovic B., Dramicanin M.D. // *Journal of Alloys and Compounds.* - 2006. - No. 413. - PP.198–205.
258. Smirnyagina, N. N. Thermophysical and thermochemical processes of protective coatings formation in a vacuum when exposed to an electron beam: spec. 04/01/14 - Thermophysics and Theoretical Heat Engineering. Diss. for the degree of Doctor of Tech. Sci. Ulan-Ude, 2007. 278 p.
259. Makarov, A.V. Ionization and fragmentation of B_2O_3 and BO molecules during electron impact / Makarov A.V. Bagaratyan N.V., Zbezhneva S.G., Aleshko-Ozhevskaya L.A., Georgobiani T.P. // *Moscow University Physics Bulletin. Series 2. Chemistry.* - 2000. - Vol. 41. - No 4. - PP. 227–230.
260. Özkan, İ. Cyclic oxidation behavior of TiB_2 pellets at elevated temperatures / Özkan İ., Dokumaci E. & Bülent Önay A. // *Journal of the Australian Ceramic Society.* - 2017. - Vol. 53. - Issue 2. - PP.415–420.
261. Koh, Y-H. Oxidation Behavior of Titanium Boride at Elevated Temperatures / Y-H. Koh, S-Y. Lee, H-E. Kim // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2001. – Vol. 84. – No.1. – PP.239-241.
262. Huang, F. Oxidation behavior of titanium diboride ceramic at different temperatures / Fei Huang et al. // *Journal of the Chinese Ceramic Society.* – 2008. – Vol. 36, No. 5. – PP.584-587.

263. Wang, W.-J. Alumina-aluminum borates as solid acid catalysts / W.-J. Wang, Y.-W. Chen // *Catalysis Letters*. – 1991. – V. 10. – № 3–4. – PP. 297–304.
264. Sun, L. Anisotropic elastic and thermal properties of titanium borides by first- principles calculations / L. Sun, Y. Gaoa, B. Xiaob, Y. Lia, G. Wanga // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 579. – PP. 457-467.
265. Андриевский, Р.А. Особенности окисления микро- и наночастиц TiB_2 / Р.А. Андриевский и др. // *Неорганические материалы*. – 2016. – Т.52. – № 7. – С. 743-750. - УДК 546. 821
266. Andrieux L. Recherches Sur L' Electrolyse des Oxydes Metalliques Dissous Dans L'Anhydride Borique Ou Dans Les Borates Fondus // *Ann. Chimie*. - 1929.- Vol. 12.- PP. 423-507.
267. Andrieux, L. Sur la preparation et les proprietes des borures de tantale et de colombium// *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de L' Academie des Sciences*. - 1929.- Vol. 12.- PP. 1279-1281.
268. Andrieux, L. Barletty Synthesis of Refractory Metals Borides from Melts /L. Andrieux // *C. R. Acad. Sci*. – 1932. – Vol. 194, № 12. -PP. 1573.
269. Andrieux, J.L. Mémoires présentés a la société chimique / J.L. Andrieux, G. Weiss // *Bull. Soc. Chim. France*. – 1948. – Vol.15. – PP. 598.
270. Schlain, D. Electrodeposition of titanium diboride coatings / D. Schlain, F.X. McCawley, C. J. Wyche // *Journal of Electrochemical Society*. – 1969. – Vol.116. – №9. – PP. 1227-1228.
271. Patent 3775271 US. Cl. C22d 3/20. Electrolytic Preparation of Titanium and Zirconium Diborides Using a Molten, Sodium Salt Electrolyte / J.M. Gomes, K. Uchida; The United States of America. – Appl. No. 316217; Filed: Dec. 18, 1972; Date of Patent: Nov. 27, 1973. – 4 p.
272. Gomes, J.M. Preparation of Titanium and Zirconium Diborides from their Oxides and Mineral Concentrates / J.M. Gomes, K. Uchida, M. Wong // *US Bureau of Mines, Rep.Inv. 8053*. – 1975 – 14 p.
273. Makyta, M. Mechanism of the cathode process in the electrolytic bordining in molten salts / M. Makyta, M. Matiasovsky, P. Fellner // *Electrochimica Acta*. – 1984. – Vol. 29. – PP. 1653-1660.
274. Makyta, M. Electrodeposition of TiB_2 Powders and Coatings / M. Makyta, K. Grjothheim, K. Matiasovsky // *VI Aluminium Simposium, Banska Bystrica (Cheh. Rep.)*. – 1988. – P.107-114.
275. Makyta, M. Electrodeposition of titanium diboride from fused salts / M. Makyta, V. Danek, G.M. Haarberg, J. Thonstad // *Appl. Electrochem*. – 1996. – Vol.26. – PP. 319-324.
276. Patent 5028301 U.S. Cl.⁵ C25D 3/66, C25C 3/06, B05D 5/12. Supersaturation plating of aluminum wettable cathode coatings during aluminum smelting in drained cathode cells / D.W. Townsend. – Appl. No. 294781; Filed: Jan. 9, 1989; Date of Patent: Jul. 2, 1991. – 16 p.
277. Kaptay, G. Titanium diboride coating preparation in situ in the cell by electrochemical synthesis / G. Kaptay and S.V. Devyatkin // *X Al symposium, Slovakia*. – 1999. – PP. 80-84.
278. McClung, M. Plant Experience with an Experimental Titanium Diborid Cell / M. McClung et al. // *Light Metals*. – 2004. – PP. 399-404

279. Патент 2221086 Российская Федерация, МПК⁷ С 25 С3/08. Способ получения и поддержания содержащего бориды тугоплавких металлов защитного покрытия углеродистых блоков / Горланов Е.С., Баранцев А. Г.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Братский алюминиевый завод". - № 2001126984/02; заявл. 04.10.01; опубл. 20.06. 03, Бюл. – 9 с.
280. Deviatkin, S.V. High-Temperature Electrochemical Synthesis of TiB₂ from Cryolite-Alumina Melts Containing Oxides of Boron and Titanium / S.V. Deviatkin, G. Kapray, E. Berecz // Proceeding of the Ninth International Symposium on Molten Salts. Edited by Hussey Ch.L., Newman D.S., Mamantov G., Ito Ya. - The Electrochemical Society Inc. – 1994. – Vol. 94-13. – PP.548-557.
281. Devyatkin, S.V. Electrochemical synthesis of titanium diboride coatings from cryolite melts / S.V. Devyatkin, G. Kapray, J. Boutellion, J.-C. Poignet // Molten Salts Forum; Trans Tech Publications. – 1998. – Vols. 5-6. – PP. 331-334.
282. Патент №1029168 ФРГ. Петерс Г., 1954
283. Робозеров, В.В. Улучшение свойств самообжигающегося анода добавкой В₂О₃ / В.В. Робозеров, М.М. Ветюков // Цв. Металлы. – 1968. - №6. – С.55-57.
284. Patent 3471380 U.S. Cl. 204-67. Method of Treating Cathode Surfaces in Alumina Reduction Cells / V.L. Bullough; Reynolds Metals Company. – Appl. No. 589215; Filed: Oct. 25, 1966; Date of Patent: Oct. 7, 1969. – 2 p.
285. Ветюков, М.М. Испытание анодной массы с добавкой борной кислоты на промышленных алюминиевых электролизёрах / М.М. Ветюков и др. // Труды ВАМИ. – 1972. - №80. – С.53-58.
286. Рыжов, В.А. Исследование распределения бора и примесей тугоплавких металлов (интерметаллидов бора) в алюминиевом электролизёре / В.А. Рыжов, М.М. Ветюков, В.Н. Сенин // Гидродинамика и явления переноса в двухфазных дисперсных системах: Межвузовский сборник (под ред. А.И. Бегунова и др.). – Иркутск: ИПИ. – 1979. – 222 с.
287. Прутцков, Д.В. Механизм сплавообразования в алюминиевом электролизёре / Д.В. Прутцков и др. // Цветные металлы. – 1987. – №2. – С.39-43.
288. Прутцков, Д.В. Кинетика легирования алюминия бором из криолит-оксидного флюса / Д.В. Прутцков и др. // Цв. металлургия. Изв. ВУЗов. – 1987. - №2. – С.32-36.
289. Сенин, В. Н. Испытания анодов с добавкой борной кислоты на алюминиевых электролизерах / В. Н. Сенин и др. // Цветные металлы. – 1990 – №9. – С. 50-54.
290. Keller, R. Wetting of Carbonaceous Cathode Material in the Presece of Boron Oxide / R. Keller // Light Metals. – 2001. – PP. 753–756.
291. Keller, R. Cells Incorporating Carbon Blocks Impregnated With Boron Oxide / R. Keller // Light Metals. – 2005. – PP. 793-794.

292. Patent 6616829 US. Cl.⁷ C25C 3/08, C25C 3/12, C22C 32/00, C01F 1/00. Carbonaceous Cathode with Enhanced Wettability for Aluminium Production / R. Keller, D.G. Gatty, B.J. Barca; EMEC Consultants. – Appl. No. 09/834190; Filed: Apr. 13, 2001; Date of Patent: Sep. 9, 2003. – 10 p.
293. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А.Н. Барабошкин. – М.: Наука, 1976. – 280 с.
294. Kaptay C., Berecz E. Chemistry for the 21st Century / G. Kaptay, E. Berecz // Chemical Thermodynamics, monograph (Ed. Letcher T.). – Blackwell Science Ltd. – 1999. – PP. 135.
295. Kaptay, G. Electrochemical synthesis of refractory borides from molten salts / G. Kaptay, S.A. Kuznetsov // Plasmas & Ions. – 1999. – V. 2. – PP. 45-56.
296. Polyakov, E. Electrodeposition of tantalum boride from oxofluoride melts / Polyakov E. et al. // Molten Salts Forum. – 1998. – Vol.5-6. – PP. 375-378.
297. Инман Д., Уильямс Д.И. Электрохимия, прошедшие и будущие тридцать лет / Д. Инман, Д.И. Уильямс. – М.: Химия, 1982. – 226 с.
298. Mellors, C.W. Electrodeposition of coherent coatings of refractory metals / C.W. Mellors, S. Senderoff // Journal of Electrochemical Society. – 1966. – Vol. 113. – PP. 60-66.
299. Mellors, C.W. Electrodeposition of coherent coatings of refractory metals. VI. Zirconium diboride / C.W. Mellors, S. Senderoff // Journal of Electrochemical Society. – 1971. – Vol. 118. – PP. 220-225.
300. Mellors, C.W. The Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals / C.W. Mellors, S. Senderoff // J. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol. 13. – PP.60-66.
301. Кузнецов, С.А. Электрохимический синтез новых соединений и перспективных материалов различного функционального назначения в солевых расплавах / С.А. Кузнецов // Сборник Кольского научного центра РАН "Формирование основ современной стратегии природопользования в Евро - Арктическом регионе."
302. Deviatkin, S.V. High-Temperature Electrochemical Synthesis of TiB₂ from Cryolite-Alumina Melts Containing Oxides of Boron and Titanium / S.V. Deviatkin, G. Kaptay, E. Berecz // Proceeding of the Ninth International Symposium on Molten Salts (Edited by Hussey Ch.L., Newman D.S., Mamantov G., Ito Ya.): The Electrochemical Society Inc. – 1994. – Vol. 94. – 13. – PP. 548-557.
303. Makyta, M. Electrodeposition of titanium diboride from fused salts / M. Makyta et al. // Journal of Applied Electrochemistry. – 1996. – Vol. 26. – PP. 319-324.
304. Raj, S.C. Electrochemical studies of the effect of TiO₂ and B₂O₃ additions on the aluminium deposition reaction in the molten cryolite bath / S.C. Raj, M. Skyllas-Kazakos // Electrochimica Acta. – 1992. – Vol.37. – PP. 1787-1796.
305. Kaptay, G. Titanium diboride coating preparation in situ in the cell by electrochemical synthesis / G. Kaptay and S.V. Devyatkin // X Al symposium, Slovakia. – 1999. – PP. 80-84.

306. Devyatkin, S.V. Chemical and electrochemical behavior of titanium diboride in cryolite-alumina melt and in molten aluminium / S.V. Devyatkin and G. Kaptay // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2000. - №154. – PP. 107-109.
307. James B.J. Interfacial Processes and the Performance of Cathode Linings in Aluminum Smelters / B.J. James, B.J. Welch et al. // *JOM*. – 1995. - №2. – PP. 22-25.
308. Kaptay, G. On possibility of preparation of titanium diboride cathode coating in situ in the aluminium electrolysis cell by electrochemical synthesis / G. Kaptay, S.V. Devyatkin // *Pr. of 8 Int. Congress of ICSOBA*. – 1997. – Vol. 24. – PP. 135-144.
309. Jensen, M. S. Degradation of TiB₂ ceramics in liquid aluminum / M. S. Jensen et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2008. – Vol. 28. – PP. 3155-3164.
310. Saai, A. Multi-scale Modelling of Titanium Diboride Degradation Using Crystal Elasticity Model and Density Functional Theory / A. Saai, Z. Wang et al. // *Light Metals*. – 2018. – PP. 1329 – 1336.
311. Bao, Sh. Effects of Current Density on Current Efficiency in Low Temperature Electrolysis with Vertical Electrode Structure / Sh. Bao, D. Chai, Z. Shi, J. Wang, G. Liang, and Y. Zhang // *Light Metals*. – 2018. – PP. 611-619.
312. Wang, Z. Transport of Sodium in TiB₂ Materials Investigated by a Laboratory Test and DFT Calculations / Z. Wang, J. Friis, and A. P. Ratvik // *Light Metals*. – 2018. – PP. 1321-1328.
313. Кузнецов, С.А. Электроосаждение покрытий боридов ниобия из хлоридно-фторидных расплавов / С.А. Кузнецов, С.В. Кузнецова, С.В. Девяткин, Д. Каптаи // *ЖПХ*. – 1998. – Т.71. – Вып.1. – С.74-80.
314. Murty, B.S. et al. Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying / B.S. Murty, S.A. Kori, M. Chakraborty // *Int. Mater. Rev.* – 2002. – Vol.47. – PP.3-29.
315. Wang, T. H. On the Fade of Grain Refinement of Aluminum and Aluminum Alloys by the Al-Ti-B Grain Refiners / T. H. Wang, et al. // *Light Metals*. – 1998. – PP.969-975.
316. Mohanty, P. and Gruzleski, J. Mechanism of grain refinement in aluminium / P. Mohanty, J. Gruzleski // *Acta Metall. Mater.* – 1995. – Vol.43. – PP.2001–2012.
317. Schumacher, P. Enhanced heterogeneously nucleated α -Al in amorphous Aluminium alloys / P. Schumacher and A.L. Greer // *Mater. Sci. Eng.* – 1994. – Vol.178A. – PP.309-313.
318. Schumacher, P. New studies of nucleation mechanisms in aluminium alloys: implications for grain refinement practice / P. Schumacher, et al. // *Mater. Sci. Technol.* – 1998. – Vol.14. – PP.394-404.
319. Iqbal, N. In situ investigation of the crystallization kinetics and the mechanism of grain refinement in aluminum alloys / N. Iqbal et al. // *Materials Science and Engineering*. – 2006. – Vol. A 416. – PP.18–32.

320. Zhuxian, Qiu et al. Preparation of Al-Ti-B master alloys by thermal reduction and electrolysis of B_2O_3 and TiO_2 in cryolite-alumina melts / Qiu Zhuxian, Yue Yaxiu, Zhang Mingjie, Shenyang, K. Grjotheim and H. Kvande // *Aluminium*. – 1988. – Vol.64. - №12. – PP.1254-1257.
321. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справ. изд. // Под ред. Косолаповой Т. Я. – М.: Металлургия, 1986, 928 с.
322. Иоффе, А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы / А.Ф. Иоффе; АН СССР, Ин-т полупроводников. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – 188 с.
323. Aghili, S. Kinetic analysis of formation of boron trioxide from thermal decomposition of boric acid under non-isothermal conditions / S. Aghili, M. Panjepour, M. Meratian // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2017. – PP. 1–13.
324. Ильяева, М. В. Пероксидный метод получения фотокатализаторов на основе SiO_2/TiO_2 : спец. 02.00.04 – Физическая химия / Диссертация на соиск. уч. ст. кандидата химических наук. – Челябинск, 2015. – 144 с.
325. Gielisse P.J.M., Foster W.R. The system $Al_2O_3-B_2O_3$ // *Nature*. – 1962. – V. 195. – PP. 69–70.
326. Peil K.P., Galva L.G., Marcelin G. Acid and catalytic properties of nonstoichiometric aluminum borates // *Journal of Catalysis*. – 1989. –V. 115. – № 2. – PP. 441–451.
327. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. - М.: Наука, 1976.- 280с.
328. Ветюков М.М., Цыплаков А.М., Школьников С.Н. Металлургия алюминия и магния. - М.: Металлургия, 1987.- 320 с.
329. Делимарский, Ю.К. Химия ионных расплавов. – Киев: Наукова Думка, 1980. – 328 с.
330. Борисоглебский, Ю. В. Металлургия алюминия. – Новосибирск.: Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 438 с.
331. Глушко, В. П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4 томах (8 книг). – М.: Наука, 1978.
332. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Изд-во «Металлургия», 1978. – 472 с.
333. Chase, M.W. JANAF Thermochemical Tables (Third Edition) / M.W. Chase et al. // *Journal of Physical Chemical Data*. – 1985. – Vol.14. – Suppl.1. – 200p.
334. Blinder, A.V. Thermodynamic properties of calcium hexaboride / Blinder A.V. et al. // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 1997 - Vol.36 - Nos.7-8. - PP.409-412.
335. Dou Zhi-he. Elementary research on CaB_6 prepared by SHS / Dou Zhi-he, Zhang Ting-an et al. // *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, vol.14, No.2, 2004, p.322-326.
336. Grjotheim K., Kvande H. Introduction to Aluminium Electrolysis. 2nd Edition. - Aluminium-Verlag, Dusseldorf, 1993. – 212 p.

337. Qiu, Z. Formation of Aluminium-Titanium Alloys by Electrolysis and by Thermal Reduction of Titania in Cryolite-Alumina Melts / Qiu Zhuxian, Zhang Mingjie, Y. Yu, Z. Che, K. Grjotheim and H. Kvande // *Aluminium*. – 1988. – Vol. 64. – No.6. – PP. 606-609.
338. Deviatkin, S.V. High-Temperature Electrochemical Synthesis of TiB₂ from Cryolite-Alumina Melts Containing Oxides of Boron and Titanium / S.V. Deviatkin, G. Kaptay, E. Berecz // *Proceeding of the Ninth International Symposium on Molten Salts*. Edited by Hussey Ch.L., Newman D.S., Mamantov G., Ito Ya. - The Electrochemical Society Inc. – 1994. – Vol. 94-13. – PP.548-557.
339. Гусев, А. И. Превращения беспорядок–порядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях. Обзор актуальных проблем / А. И. Гусев // *Успехи физических наук*. – 2000. – Т.170 - №1 – С. 3 – 40.
340. Турчанин А.Г., Турчанин М.А. Термодинамика карбидов и карбонитридов. – М.: *Металлургия*, 1991. – 352 с.
341. Сорокина, Е.В. Исследование синтеза огнеупорных материалов на основе муллита и тиалита / Е. В. Сорокина, Д. В. Прутцков и др. // *Теория и практика металлургии*. – 2011 - № 1-2. – С.52-55.
342. Девяткин С.В. Высокотемпературный электрохимический синтез боридов переходных металлов из ионных расплавов: Дис... канд. хим. наук: 02.00.05 / НАН Украины; Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского. - Киев, 2002. - 111л. - Библиогр.: л. 102-111.
343. Александровский, С. В. Новые процессы получения тугоплавких соединений титана / С.В. Александровский и др. – М.: ГУП «Руда и металлы». – 2001. – 128 с.
344. Dewing, E. W. Solubility of Aluminum Carbide in Cryolite Melts / E. W. Dewing // *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*. – 1969. – PP. 2181-2184.
345. Kou, Sh. Effect of carbon content on microstructure of in- situ Al₂O₃-TiC_p/Al composites / Sh. Kou et al. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2001. – Vol. 11. - № 5. – PP.756-759.
346. Welch, B. J. Aluminum Production Paths in the New Millennium / B. J. Welch // *JOM*. – 1999. – Vol.51. – № 5. – PP.24-28.
347. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. – Киев: *Наукова думка*, 1972. – 196 с.
348. Еременко В.Н., Найдич Ю.В. Змочування рідкими металами твердих поверхонь тугоплавких сполук. – Киев: *Изд-во АН УССР*, 1958. – 20 с.
349. Найдич, Ю. В. Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов / Ю. В. Найдич, Г. А. Колесниченко, И. А. Лавриненко, Я. О.Моцак. – Киев: *Наукова думка*, 1977. – 187 с.
350. Локтюшин, В.А. Контактные взаимодействия в композиционных материалах: Учебное пособие / В.А. Локтюшин, Н.А. Адаменко, Л.М. Гуревич // *ВолгГТУ, Волгоград*, 2003. – 74 с.

351. Бабкин, В. Г. Литые металлматричные композиционные материалы электротехнического назначения / В. Г. Бабкин, Н. А. Терентьев, А. И. Перфильева // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. – 2014. – Т. 4. - № 7. – С. 416-423.
352. Зюкин, Н.С. Колисниченко Г.А. / Н.С. Зюкин, Г.А. Колисниченко // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. – 1986. – Вып. 16. – С. 22-25.
353. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие покрытия / Г. В. Самсонов, А. П. Эпик // М., «Металлургия», 1973. – 399 с.
354. Weirauch, D. A. The wettability of titanium diboride by molten aluminum drops / D. A. Weirauch Jr. W. J. Krafick, G. Ackart, P. D. Ownby // *J. Materials Science*. – 2005. – Vol.40. – Iss. 9-10. – PP. 2301–2306.
355. Борисоглебский, Ю. В. Применение катодных материалов на основе тугоплавких соединений в электрометаллургии алюминия / Борисоглебский Ю. В., Ветюков М. М., Каримов М. И. и др. // *Цветные металлы*. – 1991. - № 11. – С. 33–36.
356. Катаев, А. А. Смачивание низкоплавким криолитом и жидким алюминием боридных катодных покрытий / А. А. Катаев, К. Р. Каримов и др. // *Расплавы*. – 2009. - №6. – С.69-85.
357. Rhee, S. K. Wetting of Ceramics by Liquid Aluminum / S. K. Rhee // *J. Americ. Ceram. Soc.* – 1970. – Vol. 53. – No.7. – PP. 386-389.
358. Liao, Xian-An. Same important performances of TiB₂ coated cathode carbon block / Xian-An Liao, Ye-xiang Lin // *Light Metals*. – 1990. – PP. 409-412.
359. Могиленский, В. И. Исследование и разработка коррозионностойких в расплаве алюминия материалов на основе тугоплавких соединений // Автореферат дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук. (05.350) / Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета. - Ленинград, 1970. - 16 с.
360. Венераки, И. Э. Изучение смачивания тугоплавких материалов криолитом / И. Э. Венераки, А. Д. Панасюк, В. И. Дешко // *Украинский химич. журнал*. – 1973. – Т. 42. - №3. – С. 291-292.
361. Алчагиров Б.Б., Чочаева А.М., Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Ибрагимов Х.И. Поверхностное натяжение алюминия и его сплавов с индием и оловом // *Вестник КБГУ. Серия Физические науки*. Нальчик: КБГУ. -2000. В.4. -С.6-10.
362. Калажоков, Х.Х. О кинетике влияния адсорбции компонентов остаточной газовой фазы на поверхностное натяжение чистых металлов / Х. Х. Калажоков, Х. Б. Хоконов // *Труды междуного семинара теплофизич. свойства веществ*. – Нальчик: КБГУ, 2001.
363. Беляев, А. П. Физическая химия расплавленных солей / А. П. Беляев, К. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова. – М.: Metallurgizdat, 1957. – 359 с.
364. Kvande, H. Penetration of Bath into the Cathode Lining of Alumina Reduction Cells / H. Kvande et al. // *Light Metals*. – 1989. – PP. 161-167.

365. Ашхотов, О. Г. Поверхностное натяжение жидких металлов / О. Г. Ашхотов, А. О. Ашхотов // *Расплавы*. – 2008. - № 1. – С.22-35.
366. Eustathopoulos N. The surface tension of liquid pure aluminium and aluminium–magnesium alloy / N. Eustathopoulos, J. C. Joud, P. Desre // *J. Mat. Sci.* – 1974. – Vol. 9. – PP. 1233–1242.
367. Машовец В. П. *Электрометаллургия алюминия*, ОНТИ. – НКТП, 1938.
368. Grjotheim K., Krohn C., Malinovsky M., Matiasovsky K., Thonstad J. *Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Heroult Process*. 2nd Edition. - Aluminium-Verlag, Dusseldorf, 1982. – 229 p.
369. Филоненко, Н. Е. Об оксикарбидах алюминия / Н. Е. Филоненко и др. // *Доклады АН СССР*. – 1959. – Том 124. - №1. – С.155 – 158.
370. Янко, Э.А. *Аноды алюминиевых электролизеров*. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2001. – 670 с.
371. Banerjee, D.K. *Oil Sands, Heavy Oil & Bitumen – From Recovery to Refinery* / D.K. Banerjee // *Penn Well*. XVII. – 2012. – PP. 185.
372. Яценко, И. Г. Комплексный анализ данных по физико-химическим свойствам трудноизвлекаемой нефти в информационно-вычислительной системе//*Горные ведомости*. – 2011. – No 7. – С. 26–36.
373. Данилова, Е. Тяжелые нефти России / Е. Данилова // *The Chemical Journal*. – 2008. – С. 36-37.
374. Костюков А. А., Киль И. Г., Никифоров В. П и др. *Справочник металлурга по цветным металлам: Производство алюминия*. – М.: *Металлургия*, 1971. – С. 130 - 131.
375. Ануфриева Н. И., Баранова Л. С., Балашова З. Н. Поведение ванадия и галлия в криолитоглиноземном расплаве и их влияние на выход по току // *Цв. металлы*. – 1983. - № 11. – С. 32-34.
376. Dahlman H., Willner H. Ofen-und Prozeb-fuhrung beim Einsatz von physikalisch und chemisch variable Oxidprovenienzed in der Aluminium Elektrolyze // *Erzmetall*. — 1978. — Bd. 31. — №11 — S. 515—518.
377. Бодрова, Л. Е. Взаимодействие карбида ванадия с расплавами алюминия и меди / Л. Е. Бодрова, Э. А. Пастухов // *Расплавы*. – 2012. – №5. – С.70-73.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт внедрения результатов докторской диссертационной работы в производство

УТВЕРЖДАЮ

Президент ОАО «Казахстанский электролизный завод»
 Батраченко А. А.
 28.08 2018 г.



АКТ

о внедрении результатов докторской диссертационной работы

Горланова Евгения Сергеевича

Фамилия, имя, отчество

Комиссия в составе:

Председатель Смайлов Б. Ш.-А. – и.о. вице-президента по производству,

Члены комиссии: Ахметов А-Т. С. – начальник производственного отдела,

Дурмагамбетов К. З. – начальник цеха по производству анодов.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы **«Низкотемпературный синтез диборида титана»**,

представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, использованы в производственном процессе

Казахстанского электролизного завода

при разработке и внедрении *технологии борирования примесей тугоплавких металлов* в алюминии в виде:

1. Теоретических, организационных и технических предложений по внедрению технологии борирования примесей переходных металлов в жидком алюминий-сырце.
2. Непосредственного участия в разработке, предварительных испытаниях и внедрении технологии борирования алюминия посредством введения борсодержащих соединений в электролизер с сырьем и через обожженные аноды.
3. Разработки и внедрения:
 - Регламента «Опытно-промышленные испытания технологии получения сортового металла на электролизерах АО «КЭЗ» с применением анодов с повышенным содержанием ванадия и добавками борсодержащих компонентов».
 - «Методики проведения специализированных измерений» при испытаниях и внедрении технологии дозирования борсодержащих соединений в анодную массу на этапе производства анодов и при использовании этих анодов в действующем производстве.

- Временной технологической инструкции «Устранение технологических нарушений на электролизерах с анодами с повышенным содержанием ванадия и добавками бора».
- Измерений и корректировок технологии борирования алюминия на действующих электролизерах с обожженными анодами на силу тока 320 кА.

По результатам промежуточного этапа внедрения технологии борирования установлена эффективность, которая выражается в:

- Снижении расхода анодов не менее чем на 5 кг/т Al;
- Уменьшении потерь напряжения в катоде не менее чем на 30 мВ;
- Повышении стабильности технологического процесса и выхода по току.

Эти показатели позволяют ожидать уменьшение расходов

- На аноды около 900 \$/год/ электролизер
- На на электроэнергию 1 770 \$/год/электролизер (при 0,02 \$/кВт·ч).

Общий экономический эффект от применения предлагаемого способа на промежуточном этапе составляет около 2 670 \$/год на электролизер или около 800 000 \$/год на серию электролиза.

В перспективе с переходом на коксы с высоким содержанием ванадия и применении технологии борирования в объеме завода экономический эффект может составить около 19 млн. долларов в год (при существующей разнице в цене между анодами из обычных коксов и анодами из коксов с высоким содержанием ванадия).

Особенности предлагаемой технологии позволяют вовлекать в производство доступные нефтяные коксы с высоким содержанием тугоплавких металлов, обеспечивать приобретение углеродным катодом смачивающих свойств и могут быть основанием для развития новых технологий электролиза алюминия.

Все работы проводились в рамках совместной работы между ОА «КЭЗ» и ООО «Эксперт-Ал». По результатам исследований и внедрения технологии борирования примесей переходных металлов в алюминии оформлена заявка на получение патента «Способ производства алюминия электролизом расплавленных солей», находящейся в данный период на рассмотрении в ФИПС по существу.

Председатель комиссии

Смайлов Б. Ш.-А.

Члены комиссии

Ахметов А-Т. С.

Дурмагамбетов К. З.