

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ПРИКЛАДНАЯ МЕХАНИКА

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ А.Е. Митяев
подпись
« ____ » _____ 2018 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

15.03.03 Прикладная механика

**Оптимизация микроструктуры для повышения механических свойств
защитных покрытий для катодов алюминиевых электролизеров**

Пояснительная записка

Руководитель	_____	<u>доцент, к.т.н.</u>	Е.Н. Федорова
	подпись, дата		
Выпускник	_____		В.В. Ярлыков
	подпись, дата		
Нормоконтролер	_____	<u>доцент, к.т.н.</u>	Е.Н. Федорова
подпись, дата			

Красноярск 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. Процесс электролиза и основные причины износа катодных блоков алюминиевых электролизеров.....	5
1.1 Процесс электролиза.....	5
1.2 Устройство электролизера.....	6
1.2.1 Катодное устройство.....	7
1.2.2 Анодное устройство.....	8
1.3 Основные процессы и механизмы деградации катода, приводящие к износу.....	10
1.4 Использование диборида титана для защиты катодов.....	14
2 Метод сканирующей электронной микроскопии для исследования микроструктуры.....	16
2.1 Общая информация.....	16
2.2 Общая функциональная схема СЭМ.....	17
2.3 Формирование изображения в СЭМ и его основные параметры.....	18
2.4 Подготовка образцов.....	21
3. Получение покрытий на основе диборида титана.....	23
3.1 Исходные материалы для получения покрытий на основе диборида титана.....	23
3.2 Методики исследования исходных материалов и образцов покрытий.....	23
3.3 Свойства исходного порошка диборида титана.....	26
3.4 Способ получения и нанесения покрытий на основе диборида титана....	27
4. Результаты исследования микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии.....	29
5. Результаты исследования физико-механических свойств защитных покрытий.....	32
Заключение.....	33
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	34

					БР – 15.03.03 ПЗ			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>	<i>Оптимизация микроструктуры для повышения механических свойств защитных покрытий для катодов алюминиевых</i>	<i>Лит.Ли</i>	<i>Лист</i>	<i>ЛистовЛист</i>
<i>Разраб.</i>		<i>Янлыкюв</i>						
<i>Провер.</i>		<i>Федорнов</i>					2	
<i>Реценз</i>	<i>Реце</i>					СФУ гр. МТ14-05БСФУ		
<i>Н.Контр.</i>		<i>Федорнов</i>						
<i>Утверд.</i>		<i>Митяев А.Е.</i>						

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Оптимизация микроструктуры для повышения механических свойств защитных покрытий для катодов алюминиевых электролизеров» содержит 39 страниц текстового документа, 18 использованных источников.

АЛЮМИНИЕВЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗЕР, КАТОДНЫЙ БЛОК, ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ, РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ, ДИБОРИД ТИТАНА, МИКРОСТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Объект исследования – защитные покрытия на основе диборида титана для катодов алюминиевых электролизеров

Цели исследования:

1. Провести обзор литературных данных по причинам износа катодных блоков современных алюминиевых электролизеров и способам их защиты.
2. Разработать составы, обеспечивающие формирование однородной микроструктуры, получены покрытия на основе диборида титана.
3. Исследовать микроструктуру защитных покрытий на основе диборида титана.
4. Определить основные физико-механические свойства защитных покрытий на основе диборида титана.

В результате выполнения работы были разработаны составы защитных покрытий, позволяющие за счет регулирования гранулометрического состава и введения углеродных наполнителей оптимизировать микроструктуру и повысить физико-механические свойства покрытий.

					БР – 15 03 03 ПЗ	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		2

ВВЕДЕНИЕ

Большинство алюминиевых электролизеров выходит из строя по причине раскрытия швов подины или разрушения подовых блоков, которые являются основным элементом конструкции катода электролизера, определяющим срок его службы [1]. В процессе эксплуатации электролизеров поверхность катода подвергается непрерывному износу со скоростью от 10 до 30 мм/год и выше [2].

Применение смачиваемых покрытий позволяет защищать подину от разрушения при проникновении натрия и калия, от эрозионного износа при движении осадка глинозема в металле и от разрушения при взаимодействии углерода с алюминием с образованием карбида алюминия. Смачиваемые алюминием материалы в качестве основного элемента содержат, как правило, диборид титана (TiB_2), который характеризуется высокой стойкостью к расплавам электролита и алюминия.

Кроме того, защитное покрытие должно отвечать ряду эксплуатационных требований. Как электродный материал, он должен обладать хорошей электропроводностью. Элементы катода подвергаются механическим и термическим воздействиям в технологическом процессе. Отсюда очевидные требования к физическим и механическим характеристикам защитных покрытий: адекватные применению электропроводность, механическая прочность, стойкость к термическим напряжениям. Кроме того, в процессе эксплуатации катодный материал находится в постоянном контакте с жидким алюминием и, частично – с расплавом фторидного электролита. Поэтому с физико-химической точки зрения материал покрытия должен отвечать двум достаточно противоречивым требованиям – иметь высокую адгезию для смачивания жидким алюминием, и, в то же время, слабо с ним химически взаимодействовать, иметь низкую растворимость всех составляющих. Химическая стойкость должна обеспечить низкую скорость изнашивания материала и допустимый уровень загрязнения алюминия примесями. Окислительная деградация функционального компонента покрытия также должна быть сравнительно медленной. Конечной целью является создание катодного материала, который бы при соответствующих свойствах имел ресурс работы, сопоставимый со сроком службы электролизера[3].

Целью выпускной квалификационной работы является разработка составов, обеспечивающих формирование однородной микроструктуры и получение высоких механических свойств защитных покрытий на основе диборида титана для катодов алюминиевых электролизеров.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие задачи:

					БР – 15 03 03 ПЗ	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		3

1. Проведен обзор литературных данных по причинам износа катодных блоков современных алюминиевых электролизеров и способам их защиты.
2. Разработаны составы, обеспечивающие формирование однородной микроструктуры, получены покрытия на основе диборида титана.
3. Исследована микроструктура защитных покрытий на основе диборида титана.
4. Определены основные физико-механические свойства защитных покрытий на основе диборида титана.

					БР – 15 03 03 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		4

1. Процесс электролиза и основные причины износа катодных блоков алюминиевых электролизеров

1.1 Процесс электролиза

Электролиз криолито-глиноземных расплавов является основным способом получения алюминия. Процесс электролиза осуществляется в электролизере. Глинозем, который используется в качестве основного сырьевого элемента, имеет высокую температуру плавления (2049°C). Температура в ванне при нормальном технологическом режиме электролиза составляет от 950°C до 965°C. Поэтому глинозём в электролите не расплавляется, а растворяется.

Глинозём Al_2O_3 , при растворении в криолите, распадается на катионы Al^{3+} и анионы O^{2-} .

Глинозём при растворении в криолите распадается на катионы и анионы. На жидком алюминиевом катоде протекает реакция восстановления ионов трёхвалентного алюминия – выделяется алюминий, который периодически выливается вакуум-ковшами и отправляется в литейное отделение. На угольном аноде происходит окисление углерода выделяющимся кислородом, выделяется угарный и углекислые газы – то есть происходит сгорание подошвы анодов, огарки которых по мере сгорания заменяются на новые аноды. В силу непрерывного процесса электролиза замена анодов производится по установленной схеме и циклу замены, который зависит от качества анодов и грамотного ведения технологического процесса. На практике суточная скорость сгорания анодов составляет 1,5-1,7 см, что соответствует циклу замены 25-26 дней. Отходящий анодный газ представляет собой, в основном, смесь CO_2 и CO [4]. Схема процесса представлена на рисунке 1.1.

Упрощенно процесс электролиза можно записать в таком виде:



					БР – 15 03 03 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		5

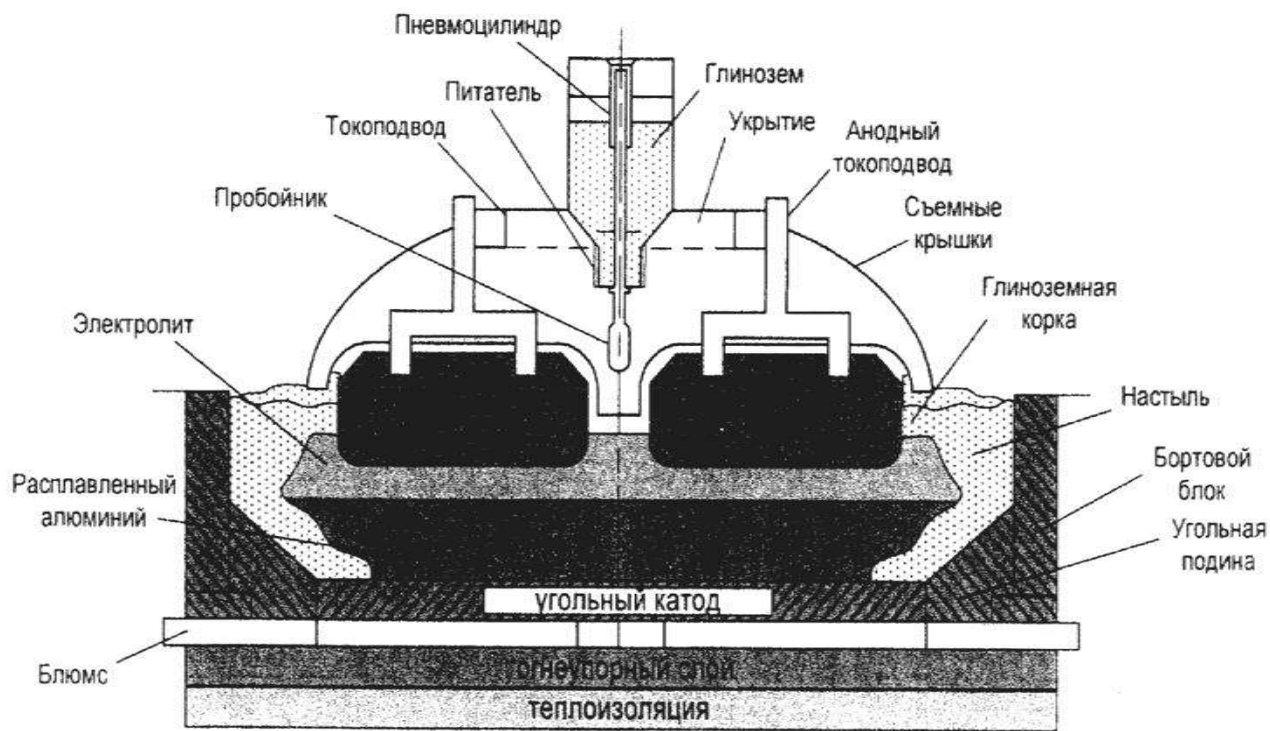


Рисунок 1.2-Ванна электролизёра с обожженными катодами

1.2.1 Катодное устройство

Состоит из:

- катодного кожуха;
- теплоизоляции;
- огнеупоров;
- футеровки (подовой и бортовой).

На заводе применяется кожух рамно-контрфорсного типа. Контрфорсный кожух представляет собой корыто из листовой стали (рис.1.3). С помощью стяжных шпилек прижимаются контрфорсы (от семи и более пар), нижний конец которых упирается в торцы бетонной балки. Возникающие в подине усилия воспринимаются контрфорсами, а распорная балка препятствует деформации, придавая правильную геометрическую форму катоду в процессе его эксплуатации.

На дно кожуха укладывается слой теплоизоляции, которая используется для снижения потерь тепла и защиты катодного кожуха от высокой температуры. Затем слой огнеупоров, воспринимающих на себя воздействие проникающего электролита.

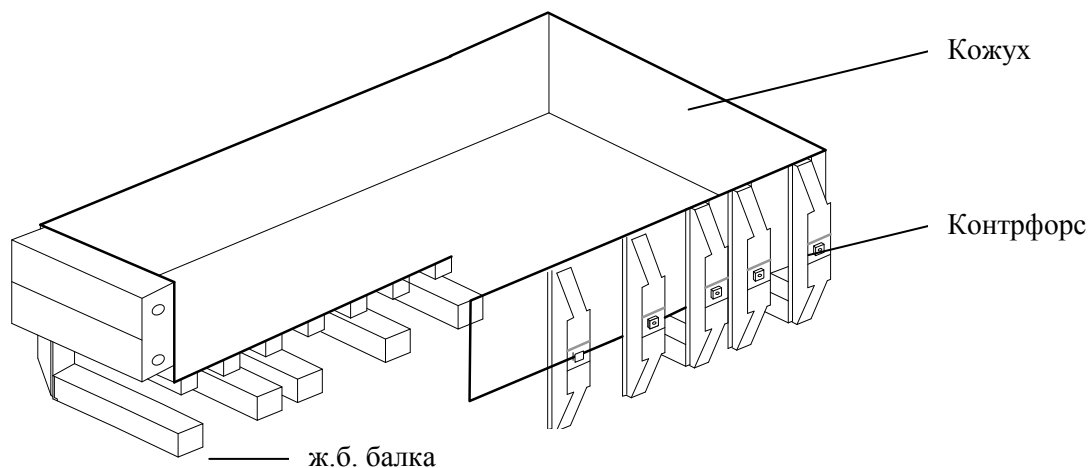


Рисунок 1.3-Контрсформный кожух

Подовые блоки имеют паз, в который с противоположных сторон вставляются катодные стержни (блюдсы). Через них производится отвод тока из электролизера. Закрепление катодных стержней в пазу блока выполняют путём заливки расплавленного синтетического чугуна. Набойка межблочных и периферийных швов производится подовой массой. Швы – слабое место подины, и их качество во многом определяет срок службы электролизёра.

Ионы натрия, проникая в угольную футеровку, приводят к разбуханию, разрыхлению и расслоению бортовой угольной футеровки. Из-за температурного и натриевого расширения блоки работают на сжатие, при этом возможно образование трещин в блоках, их шелушение и скалывание или вспучивание бортовой футеровки, отмечается деформация борта.

Малая теплоизоляция вдоль бортов с угольными блоками (200мм) приводит к появлению настывлей, которые играют важную роль в работе ванны.

- Настыль – слой застывшего электролита на бортах электролизной ванны в зоне металла.

- Гарниссаж - слой застывшего электролита на бортах электролизной ванны в зоне электролита.

- Осадок - нерастворенная часть глинозема, которая находится на дне шахты электролизёра.

- ФРП (Форма рабочего пространства) – конфигурация застывшего электролита (гарниссажа и настывли), осадков и коржей в объеме катода электролизной ванны [4].

1.2.2 Анодное устройство

Предназначено для подвода тока в междуполусное пространство. Состоит из балки-коллектора, которая используется как станина, для крепления элементов АПГ (автоматическая подача глинозема), механизмов подъёма укрытий (МПУ) и анодов (МПА).

					БР – 15 03 03 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		8

- Наполнитель: нефтяной прокаленный кокс – 67-69% (основа анода) – крупность от нескольких долей мм до 15мм и разной фракции. Основной хребет анода - крупные частицы.

- Связующим является каменноугольный пек. Пека в анодах 16-18%.

- До 3% в шихте - бой необожженных анодов.

- До 18-19%-дробленые огарки.

На поверхности блоков допускается не более двух трещин шириной до 1 и длиной до 250мм и сколов в нарезке ниппельного гнезда. Не допускается трещины в ниппельном гнезде шириной более 0,5 и длиной 50мм, а также вырывы, выпеки и сколы глубиной более 25мм.

В процессе электролиза постоянный электрический ток по ошиновке поступает на токоподводящие штанги анодов и выходит с блюмсов катода. Рабочей зоной электролизера является криолитоглиноземный расплав, находящийся между катодом и анодом. При прохождении тока через электролит происходит разложение растворенного в расплаве глинозема и разогрев электролизера за счет выделения «Джоулева» тепла. Большая часть этого тепла теряется в окружающую среду и, поэтому, удельный расход электроэнергии лучших современных электролизеров равен приблизительно 12,5 кВтч/кг Al.

1.3 Основные процессы и механизмы деградации катода, приводящие к износу

Срок службы электролизера, при условии соблюдения всех параметров при пуске и в «после пусковой» период, должен составлять не менее 10 лет[4]. Однако на практике срок службы ванны зависит от различных факторов, таких как конструкция катодного кожуха, качество футеровочных материалов, уровень квалификации работников.

Выделение алюминия на поверхности расплава из алюминия является первичной катодной реакцией. Катодное устройство в сборе (угольные материалы, стальные блюмсы, огнеупорные материалы, теплоизоляционные материалы и стальной кожух) функционирует как контейнер и проводник электричества, и по существу, не должен реагировать ни с жидким алюминием, ни с электролитом. Несмотря на это, хорошо известно, что химические реакции на поверхности катода, пропитка электролитом и взаимодействие с футеровочными материалами проходят в течение всего срока службы электролизера [5].

Наиболее типичными для углеграфитовых катодных блоков могут являться следующие повреждения:

- эрозия подина (следствие образования карбида алюминия);
- образование локальных углублений (следствие механических разрушений и возникновения участков с повышенной электропроводностью);
- выгибание (вспучивание подины под действием Na);
- растрескивание блоков (следствие выгибания);

					БР – 15 03 03 ПЗ	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		10

- расслоение подины (следствие выгибания);
- растрескивание материалов межблочных и периферийных швов (некачественные материалы, несоблюдение технологии набивки).

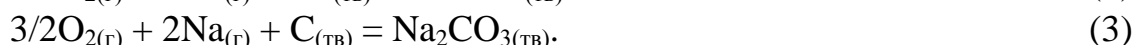
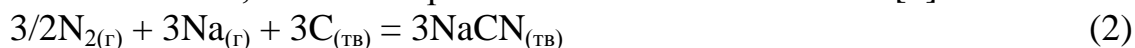
Существует два основных электрохимических процесса, в которые вовлечён углерод катодных блоков: выделение натрия и формирование карбида алюминия. Оба этих процесса происходят при потенциале более положительном, чем потенциал, который необходим для осаждения алюминия, и поэтому образование карбида и поглощение металлического натрия в блоках может происходить в течение всего срока службы ванны, как и происходит в современных электролизерах. Так как углерод катода имеет больший катодный потенциал, чем алюминий, электролит, которым заполнена часть пространства между блоком и алюминием, обуславливает протекание этих электрохимических процессов [6].

Среди основных проблем угольных футеровочных материалов отмечается также окисление углерода. Причиной является реакция диспропорционирования оксида углерода на $CO_{(г)}$ и углерод, реакция Будуара (1):



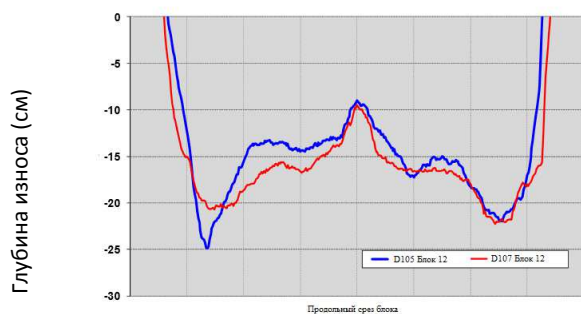
При высоких рабочих температурах электролиза, отходящие анодные газы в виде CO_2 могут взаимодействовать с углеродом или графитом при незащищенной настylie боковой футеровки, т.е. происходит ее окисление в соответствии с реакцией Будуара (1) [5].

Принципиальная разница между взаимодействиями боковых угольных и подовых блоков с натрием $Na_{(г)}$ определяется их доступностью для диффузии воздуха. Кислород может диффундировать либо через негерметичные участки уплотнений блюмсов, либо по верхней части боковых блоков [2]:

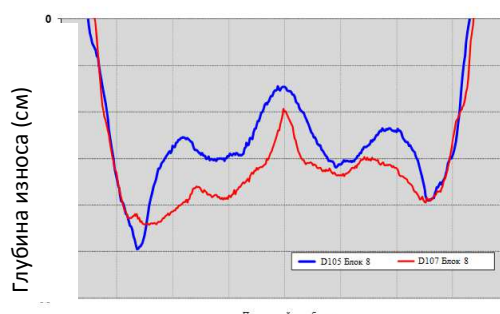


Анализы обнаруженной соды, которая иногда сползает с уплотнений блюмсов на ваннах с большим сроком службы, подтверждают, что существует фильтрация воздуха через боковые графитовые блоки, при которой происходит взаимодействие паров натрия с образованием карбоната натрия.

Во многих работах по исследованию степени износа графитизированных катодных блоков на мощных алюминиевых электролизерах отмечен типичный «W-образный» профиль износа блоков (рис. 1.5)



Длина блока



Длина блока

Рисунок 1.5– W-образный профиль эрозии катодного блока для электролизеров D105 (2088 суток) и D107 (2184 суток)

Сильный износ наблюдается в местах с наиболее высокой плотностью тока, т.е. в торцевых частях подовых блоков[5] . Обычно, катод длительно работавшего электролизера более сильно изношен в районе периферии, именно этот износ и описывают как «W-образный». В некоторых случаях, говорят даже о “WW профиле” износа. Механизм износа подины двух электролизеров, со сроком службы около 7-ми лет изучался с помощью лазерной топографии [7]. Результаты компьютерного моделирования поверхности катода приведены на рисунке 1.6.

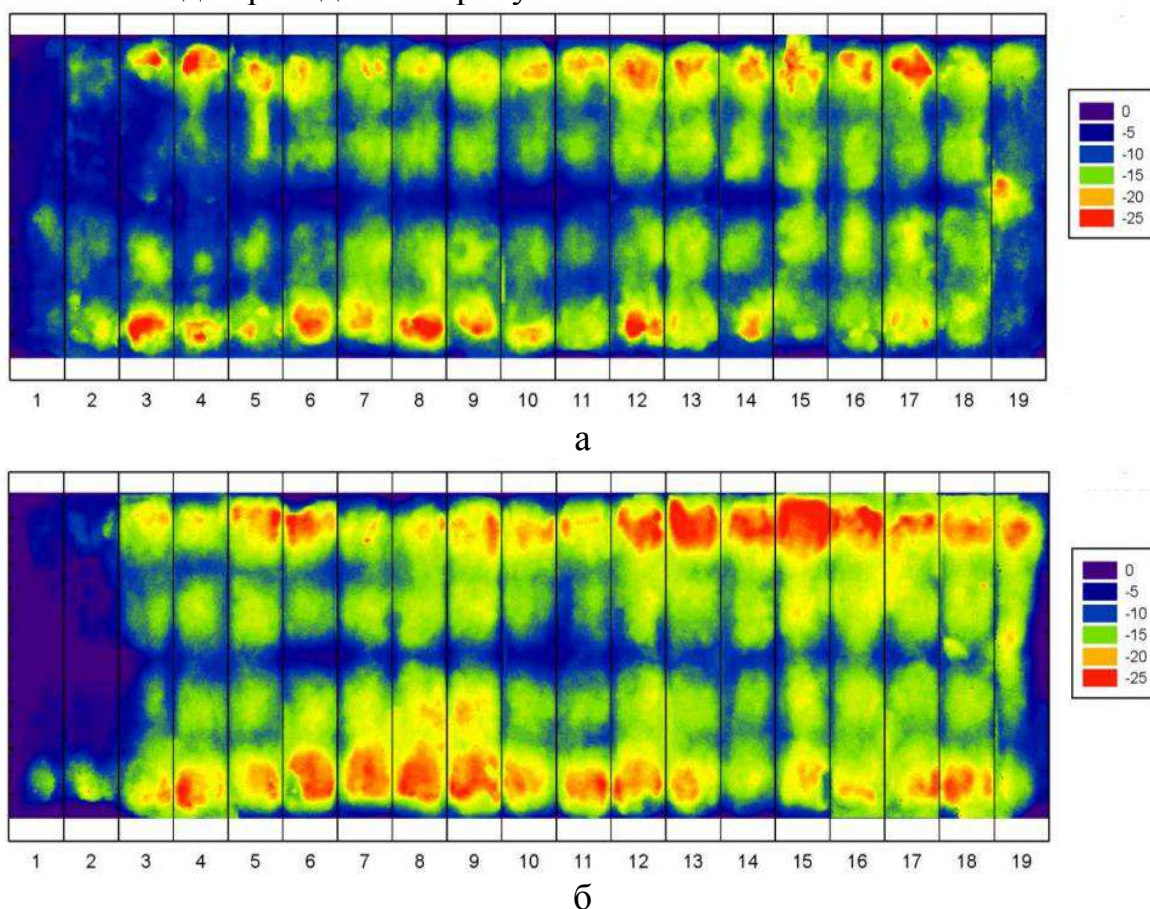


Рисунок 1.6 - Результаты топографии электролизеров D105 (а-2088 суток) и D107 (б-2184 суток). Глубина износа приведена в см. [7]

Практические данные по износу катодного блока, полученные в результате данного исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1- Средний износ и оценка расхода углерода катода [7]

Электролизер	Возраст (сутки)	Средний износ (см.)	Годовой износ (см.)	Общий расход С (кг.)	Расход С всутки (кг.)

D105	2088	12,3	2,1	8024	3,8
D107	2184	13,7	2,3	8940	4,1

Подвергшаяся эрозии область подины во время работы всегда покрыта слоем жидкого алюминия, и плотность тока будет иметь низкие значения. Невысокая плотность тока в этом месте является результатом нескольких факторов, например, эта часть подины находится вне проекции анода, также существуют электрически непроводящие слои огнеупоров и изоляции непосредственно под этими частями, при этом электропроводность набивной массы намного ниже, чем у обожженного подового блока. Более вероятно, что повышенный износ обусловлен высокой скоростью движения электролита и обменными процессами во фторидной пленке между поверхностным углеродом и слоем металла в этой области, при высоких скоростях металла и электролита, вызванный в свою очередь эффектом Марангони [8].

Эффектом Марангони называется движение жидкостей, вызванных разностью межфазного натяжения. Главным фактором, влияющим на эти натяжения в катодной части ванны Эру-Холла, является высокое содержание натрия на межфазной границе «металл-электролит».

Таким образом, причинами, обуславливающими «W-образный» характер износа могут являться:

- механическое истирание наименее защищенных частей катода в результате циркуляции расплава;
- уменьшение содержания фторида алюминия, что вызывает снижение межфазного натяжения, и соответственно обуславливает скорости движения расплава;
- локальные изменения в катодной плотности тока, которые приводят к возникновению межфазных градиентов натяжения вдоль границы «металл-электролит», на которой вновь возникает поверхностное возмущение, обуславливающее развитие потоков на границе раздела;
- из-за различия температур и химического состава между жидким осадком и электролитом, возникает поток вызывающий образование тонкой пленки жидкого электролита, разделяющий слой металла и боковую настель.
- механические изменения, вызванные в свою очередь выгибанием, растрескиванием и расслоением подины [7].

Важными факторами физически влияющими на износ катода, являются скорости движения и циркуляции металла и электролита, обусловленные в свою очередь МГД-стабильностью электролизной ванны. Рассматривая ряд типичных причин повреждения катодных блоков в процессе работы промышленного электролизера, понятие механического или физического износа также непосредственно связано с проникновением Na. Таким образом, основными механическими факторами износа следует считать:

- Высокие скорости металла и электролита, что приводит к механическому истиранию незащищенных поверхностей катодных материалов;
- Внедрение Na в материал катода, приводящее к нарушению решетки и последующему нарушению в конструкции катода .

Нарушениями, в результате проникновения натрия могут являться:выгибание подовых блоков, растрескивание и расслоение подины. Эти нарушения, зачастую, являются критическими и актуальны на электролизерах с большим сроком службы [9].

Повышенные скорости циркуляции на незащищенных участках обуславливают передвижение карбида алюминия, что раскрывает новые участки поверхности, на которые воздействует алюминий, т.е. возникают новые участки формирования карбида. Местное растворение и скорость износа будут зависеть от локальной плотности тока, скорости потока, скорости изменений толщины пленки электролита и химического состава.

1.4Использование диборида титана для защиты катодов

По формулировке Макита (Makuta),инертный материал для катодов должен отвечать следующим требованиям[10]:

- хорошо смачиваться расплавленным алюминием ($\Theta > 90^\circ$)
- обладать достаточной механической прочностью и стойкостью к растрескиванию при термическом и химическом воздействии;
- обладать хорошей адгезией с угольным материалом катода;
- обладать электропроводностью (8-14 мкОм·м);
- иметь низкую растворимость и низкую реакционную способность по отношению к алюминию и криолит-глиноземным расплавам;
- обладать высокой стойкостью к окислению и коррозии под действием любых газов, в том числе и при высокой температуре и вне электролизера;
- иметь низкую теплопроводность 80-120 Вт/К·м;
- линейная скорость его износа должна быть не более 3-5 мм/год.

Очевидно, что такой набор свойств может быть реализован только в композиционном материале, имеющем функциональную основу и добавки, выполняющие различные назначения, включающие соединения боридов, карбидов, силикатов, нитридов с тугоплавкими металлами четвертой и шестой группы периодической системы. Эти соединения имеют высокие температуры плавления, твердости, электропроводности и теплопроводности. Такие композиты смачиваются жидким алюминием и не реагируют с и криолит-глиноземным расплавом, однако весьма хрупки и чувствительны к термоудару [6,11].

В качестве функциональной основы в таких композитных материалах обычно выступает диборид титана, который в настоящее время является

					БР – 15 03 03 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		14

единственным эффективным огнеупорным функциональным материалом для смачиваемых катодов алюминиевых электролизеров.

Диборид титана TiB_2 —тугоплавкое, твердое, химически стойкое соединение, имеющее ряд технических применений и поэтому производимое в промышленном масштабе. TiB_2 высокой твердостью (3350Нv при нагрузке 0,5Н), высокой температурой плавления(2980°C),низким электрическим сопротивлением (9мкОм), высокой адгезией и хорошим сопротивлением тепловому удару. Наиболее важным является то обстоятельство, что диборид смачивается расплавом алюминия, что позволяет уменьшить расстояние между анодом и катодом, снизить проникновение электролита и энергопотребление и потенциально увеличивать длительность работы электролизной ванны. Кроме того, диборид устойчив к химическому воздействию как при контакте с жидким алюминием, так и скриолито-глиноземным расплавом, а ТКЛР (температурный коэффициент линейного расширения) диборида титана близок к его величине для графита (4,6 и 4,3мкм/м/° соответственно), что подавляет возникающие механические напряжения [12].

Обычный срок износа покрытия из TiB_2 при растворении составляет 0,98 кг/м² в год. Если плотность покрытия из чистого TiB_2 составляет 4 г/см³, то его износ будет 0,98 мм в год. На дополнительный износ покрытия также влияет местный абразивный износ. Покрытие, в котором единственным составляющим является диборид титана, не практично при электролизе алюминия с коммерческой точки зрения, даже если они имеют преимущества на стадиях пуска или в после пусковой период электролизера. Недостаточная термостойкость, затратность изготовления покрытий в виде монолитных изделий и, важнее всего, высокая стоимость товарного порошкового диборида (100-200\$/кг) позволяют применять его только в составе композитов. Поэтому не прекращаются попытки повысить эксплуатационные свойства диборида титана путем получения композитов на его основе [3,4].

					БР – 15 03 03 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		15

2 Метод сканирующей электронной микроскопии для исследования микроструктуры

2.1 Общая информация

В течение нескольких десятилетий сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) не перестаёт быть одним из основных инструментов получения фундаментальных знаний в области материаловедения. Широта применения этого метода обусловлена его высокой информативностью и универсальностью, а также простотой и удобством управления современным оборудованием. Разновидность электронной микроскопии, в которой для зондирования исследуемой поверхности используется сканирование по ней сфокусированного пучка электронов. Для формирования изображения используется детектирование различных сигналов, включая вторичные электроны, обратно-рассеянные электроны, рентгеновское излучение и ток через образец. Двумерная карта снимаемого сигнала и представляет собой изображение поверхности.

Существуют три вида ЭМ: просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ), сканирующий (растровый) электронный микроскоп (СЭМ) и сканирующий туннельный микроскоп (СТМ). Эти три вида микроскопа дополняют друг друга в исследованиях структур и материалов разных типов. Сканирующий электронный микроскоп предназначен для исследования тонкой структуры металлов и сплавов во вторичных, отраженных и поглощенных электронах, а также для исследования изломов и повреждений поверхности, т.е. во фрактографии. С помощью СЭМ можно, используя малые увеличения (менее чем 20-кратном), наблюдать большие поверхности и разрешать тонкие детали изломов при 2000-кратном увеличении. СЭМ состоит из трех основных частей: источник питания, электронно-оптической колонны с камерой образцов и коллектором электронов, а также системы индикации изображения [13].

					БР – 15 03 03 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		16



Рисунок 2.1 - Микроскоп JEOLJSM 6490LV: 1- стенд прибора с автоматической высоко/ низковакуумной системой и электронными системами управления; 2-камера для образцов; 3-электронно-оптическая система (колонна); 4- управляющий компьютер; 5- монитор

2.2 Общая функциональная схема СЭМ

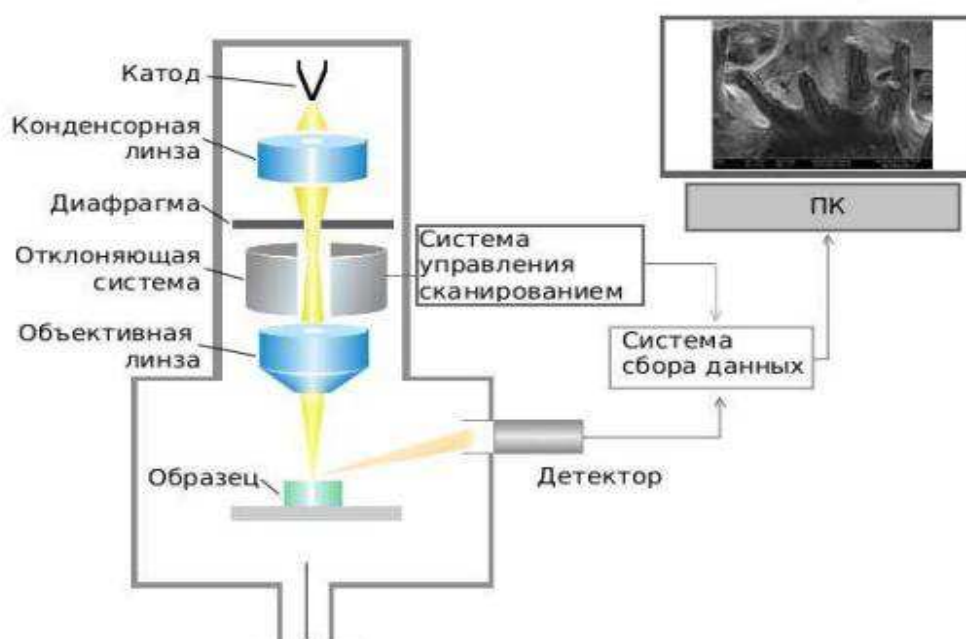


Рисунок 2.2-Общая схема сканирующего электронного микроскопа

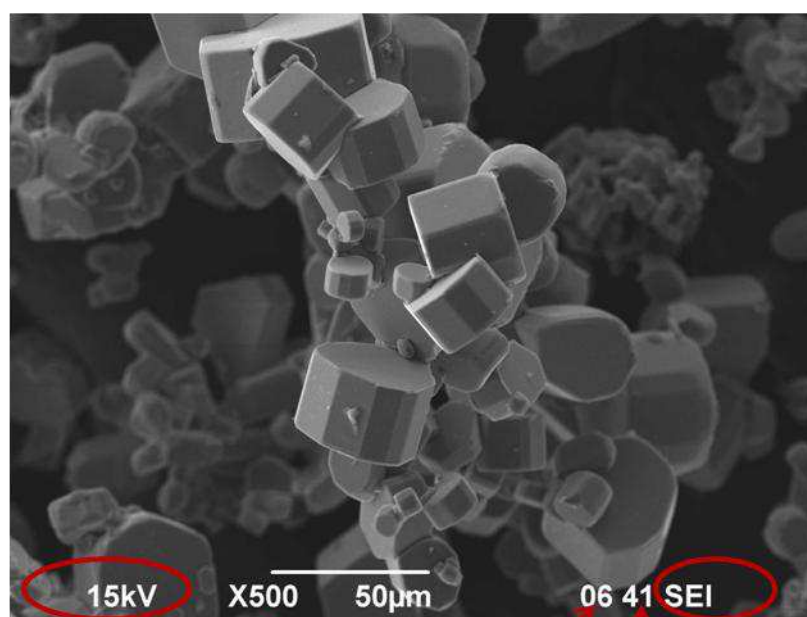
Электронная пушка представляет собой катод, который имеет отрицательный потенциал (до 30кВ), называемый ускоряющим напряжением, эмитирует электроны. Система формирования узкого интенсивного пучка быстролетающих с катода электронов включает в себя управляющий электрод и

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

анод и аналогична совокупности рассеивающей и собирающей линз в световой оптике. Далее пучок электронов проходит через традиционную линзовую систему электронной оптики: формируются с помощью системы конденсорных линз и фокусируются в узкий электронный зонд. Отклоняющая система развевывает зонд по заданной площади на объекте. При взаимодействии электронов зонда с объектом возникают несколько видов вторичных продуктов взаимодействия, сигналы от которых могут регистрироваться соответствующими детекторами. После аналого-цифрового преобразования и усиления эти сигналы визуализируются с помощью персонального компьютера. Развертка изображения в мониторе персонального компьютера производится синхронно с разверткой электронного зонда в сканирующем электронном микроскопе, и на экране монитора наблюдается увеличенное изображение объектов [14].

2.3 Формирование изображения в СЭМ и его основные параметры

Важнейшие параметры СЭМ (рис. 2.3), необходимые для создания изображения и анализа содержащейся в изображении информации, это ускоряющее напряжение, рабочее расстояние (WD), зондовый ток (SpOSize) и размер диафрагмы. Данные параметры определяются свойствами образца и задачей исследования.



Ускоряющее
напряжение

Увеличение

Рабочее
расстояние

Зондовый
ток

Режим
детектора

Рисунок 2.3-Основные параметры для создания изображения

Ускоряющее напряжение между катодом и анодом задает энергию первичных (или падающих) электронов, сканирующих поверхность образца.

					БР – 15 03 03 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		18

От энергии первичных электронов и плотности исследуемого материала зависит глубина проникновения электронов в материал. Чем выше энергия первичных электронов и ниже плотность материала (меньше порядковый (атомный) номер в таблице Менделеева), тем больше глубина проникновения в него электронов. В результате этого изображение определяется не только поверхностью образца, но и структурами, лежащими на некотором расстоянии под поверхностью. Поэтому чаще всего работают с ускоряющим напряжением от 10 до 25кВ.

Рабочее (фокусное) расстояние (WD) определяется как расстояние между сфокусированной поверхностью образца и краемобъективной линзы. Оно является определяющим для получаемого разрешения, соотношения сигнал/шум, глубины резкости и получаемого обзорное увеличение. Ориентировочное значение рабочего расстояния для стандартного применения около 10мм.

Зондовый ток (SS) или ток падающего пучка электронов (суммарный заряд, переносимый электронным пучком через его поперечное сечение в единицу времени), определяет диаметр луча, который оказывает решающее влияние на получаемое разрешение и на соотношение сигнал/шум изображения. Если зондовый ток уменьшается, то также уменьшается и диаметр луча, в результате чего в центре пятна будет меньше первичных электронов, и вместе с тем ослабевают вторичные процессы, которые обнаруживает детектор. Вследствие этого ухудшается соотношение сигнал/шум, но увеличивается разрешение, которое зависит непосредственно от диаметра луча.

Размер диафрагмы определяет, главным образом глубину резкости соотношение сигнал/шум.

Диапазон регулировки увеличения от Ч5 до Ч300000. Увеличение растрового изображения равно отношению размера изображения на экране монитора к размеру растра. Увеличение можно повышать, уменьшая величину растра на поверхности образца. При исследовании объекта необходимо, использовать комбинацию изображений, полученных как при низком, так и при высоком увеличениях, а для достижения надежности описания объекта надо изучить достаточное число участков объекта.

Выбор режимов работы детекторов позволяет извлечь максимальное количество полезной аналитической информации. Сканирующий электронный микроскоп JSM 6490LV использует для создания изображений вторичные электроны (SEI) и обратно рассеянные электроны (BEC).

Вторичные электроны возникают в результате неупругого рассеивания электронов первичного пучка в исследуемом материале. Получаемое изображение во вторичных электронах позволяет более эффективно выявлять особенности рельефа поверхности исследуемого образца, называемый обычно топографическим контрастом. Этому способствует расположение детектора вторичных электронов под некоторым углом относительно оптической оси микроскопа. При этом выступающая часть исследуемого объекта заслоняет

					БР – 15 03 03 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		19

электронам путь к детектору таким образом, что ближняя к детектору вторичных электронов сторона выглядит светлее, а дальняя темнее. Для углубленных участков ситуация оказывается прямо противоположной. То есть по взаимному расположению светлых и темных участков при детектировании вторичных электронов можно судить о выступах и впадинах исследуемого объекта.

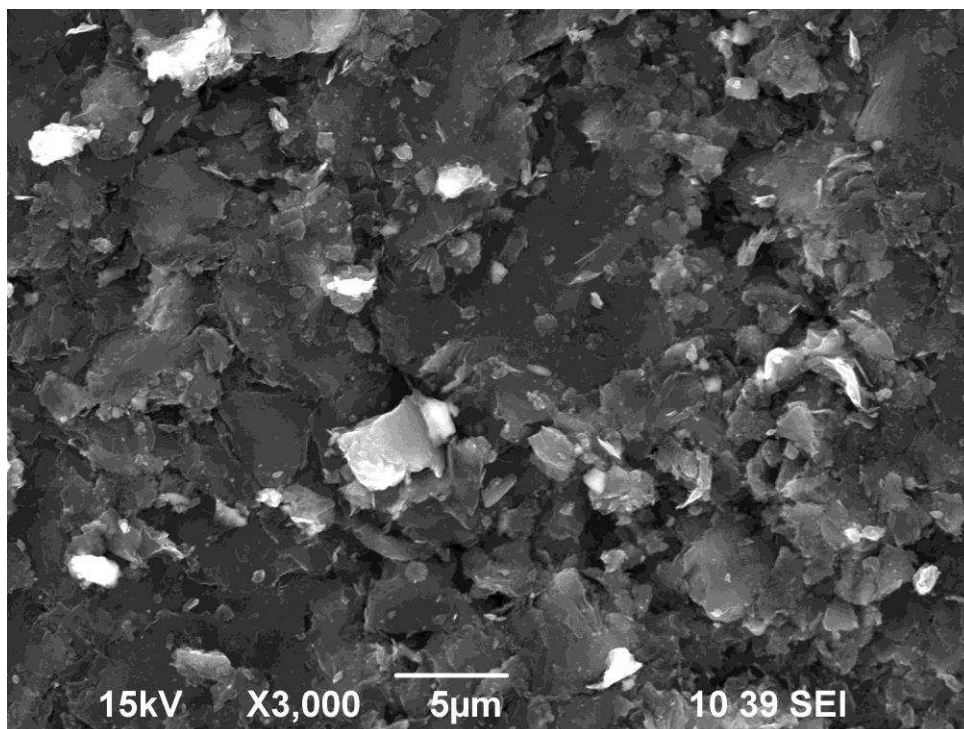


Рисунок 2.4-Изображение поверхности углеродного материала во вторичных электронах

Регистрация вторичных электронов самая распространенная методика растровой микроскопии, которая требует минимальной подготовки образца. В дополнении к детектору вторичных электронов часто используется детектор отраженных (обратно-рассеянных) электронов. Изображение объекта, полученное с помощью ВЕС детектора, показывает четко выраженные различия материалов по атомному весу. Детектирование обратно рассеянных электронов позволяет с высокой эффективностью различать материал образцов, а изображение обладает высоким фазовым контрастом. Возникновение фазового контраста при ВЕС детектировании связано с зависимостью величины потери энергии электроном первичном пучка от атомного номера химического элемента, с которым произошло столкновение. При наличии в материале образца неоднородности состава, например областей с тяжелыми элементами в общей легкой матрице, полученное в обратно-рассеянных электронах изображение будет иметь хорошо различимые с четкими границами светлые области на более темном фоне. Светлые области это участки с тяжелыми элементами, от которых электроны пучка отражаются лучше, чем от легких химических элементов.

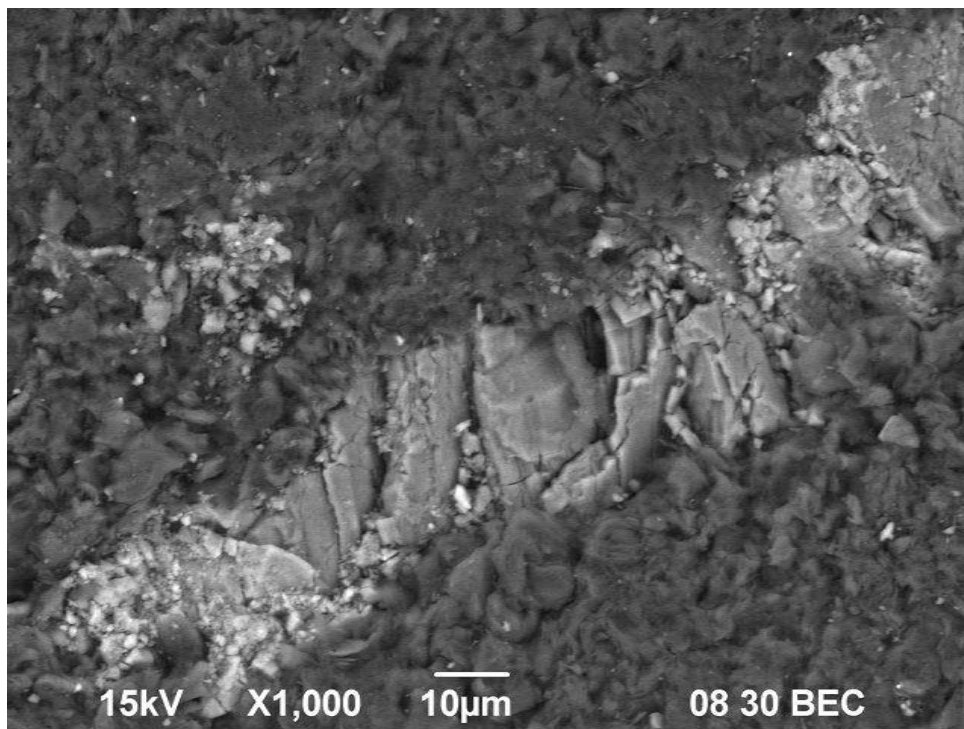


Рисунок 2.5-Микроструктура поверхности углеродного материала (изображение в обратно-рассеянных электронах)

Также следует отметить, что наблюдение отличий в химическом составе материалов следует проводить на образце с гладкой поверхностью[14].

2.4 Подготовка образцов

Наиболее важным требованием к образцу для исследований в сканирующем электронном микроскопе, является отсутствие электростатической зарядки поверхности. Изменение поверхностного заряда изменяет выход вторичных электронов, снижает разрешающую способность и искажает изображение. Зарядки непроводящих образцов можно избежать, используя низкое напряжение пучка или покрывая образец тонкой проводящей пленкой. Еще одно требование, состоит в том, что размер образца ограничен размером объектодержателя, которым оснащен прибор. Диаметр объектодержателей СЭМ составляет 150 мм, высота не более 100 мм. Могут быть исследованы образцы любых меньших размеров, в том числе менее 1 мм (микронная проволока, лента, порошки и др.) Кроме этих требований, образцы должны быть стабильны в условиях вакуума и под действием электронного пучка. Они не должны иметь остатков органических веществ типа масла и жира. Органические нежелательные компоненты удаляются с помощью перманганата калия или перекиси водорода. Карбонаты удаляются с помощью соляной кислоты, оксиды железа с помощью хлорида олова (II), а углеводороды могут быть удалены растворителем трихлорэтан. При резке образцов для исследования на РЭМ под требуемый размер необходимо избегать нагрева и загрязнений исследуемой поверхности. В этом случае поверхность,

					БР – 15 03 03 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		21

подлежащая исследованию, тщательно закрывается фольгой. Во избежание нагрева резка производится медленно, с остановками, применяется охлаждение водой или эмульсией. После резки следы эмульсии или влаги удаляются, затем фольга снимается, образец промывается в спирте или ацетоне и обдувается сжатым воздухом до полного удаления жидкости. Рекомендуется исследовать изломы непосредственно после разрушения [15].

					БР – 15 03 03 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		22

3.Получение покрытий на основе диборида титана.

3.1Исходные материалы для получения покрытий на основе диборида титана

В качестве исходных материалов использовался порошок диборида титана РА-2 производства ООО ИПК «Юмэкс» (ЗАО УНИХИМ).

В качестве заполнителя использовался графитовый порошок фракции 0,5-2 мм производства ЗАО «Технографит» марки МУ-99 (ТУ №1916-015-05214579-2013). Порошок характеризуется содержанием: влаги - 1%; золы- 1 %; серы – 0,05%.

Масса холоднонабивнаянизкоусадочная (МХНУ) по ТУ 1914-027-13684336-2013 ЗАО «Энергопром –Новосибирский электродный завод» также использовалась в качестве заполнителя.

Добавка технологическая «Термопласт 2СВ» производства ОАО «Полипласт- УралСиб» по ТУ 5746-062-58042865-2011.

Разрабатываемые покрытия наносились на образцы подовых блоков BN-XD 3980 производства SGL CARBON POLSKA S.A. (Польша).

3.2Методики исследования исходных материалов и образцов покрытий

Гранулометрический состав исходного порошка диборида титана определялся с использованием лазерного прибора для измерения размера частиц Analysette 22 MicroTecplusFritsch (Германия) согласно методике ISO13320:2009.

Качественный анализ кристаллических фаз исходного порошка и покрытий на основе диборида титана методом рентгенофазового анализа (РФА) проводился на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker) с применением CuK_α излучения ($\lambda=0,15406 \text{ \AA}$), диапазон съемки по 2θ от 10 до 75° с шагом $0,07^\circ$.

Исследования морфологии поверхности, формы и размеров частиц порошка диборида титана и микроструктуры покрытий на основе диборида титана методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводились на сканирующем электронном микроскопе JEOLJSM 6490-LV (Япония). Для подготовки поперечных срезов образцы катодных блоков с покрытиями нарезались с применением линейной прецизионной пилы Buehler Isomet 5000 с использованием отрезного диска с алмазным напылением (рис. 3.1, 3.2)на образцы прямоугольной формы размерами $8 \times 5 \text{ мм}^2$ и толщиной 3 мм .

					БР – 15 03 03 ПЗ	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		23



Рисунок 3.1–Прецизионная пила Buehler Isomet 5000

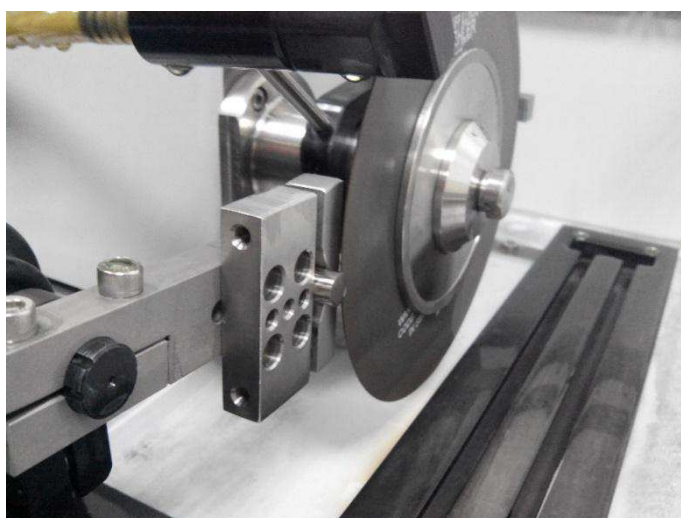


Рисунок 3.2 - Процесс резки образца

Далее образцы шлифовались на бумаге из карбида кремния (до P2400) и полировались с использованием суспензий оксида алюминия с последовательным понижением размера зерна до 1 мкм на полировальной установке Buehler Vector(рис.3.3).

					БР – 15 03 03 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		24



Рисунок 3.3 – Шлифовально-полировальный станок
BUEHLERBetaGrinder-Polisher

Затем образцы очищались в ультразвуковой ванне (рис.3.4) в спирте высокой чистоты, высушивались.



Рисунок 3.4 – Ультразвуковая ванна BRANSON 3510

Первичный визуальный контроль поверхности образцов проводился на оптическом микроскопе NikonEclipse LV 100(рис. 3.5).

					БР – 15 03 03 ПЗ	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		25



Рисунок 3.5 - Оптический микроскоп NikonLV-100

Определение кажущейся плотности и открытой пористости производилось согласно ГОСТ Р ИСО 12985-2014 «Материалы углеродные для производства алюминия. Обожженные аноды и катодные блоки. Часть 2. Определение кажущейся плотности и открытой пористости гидростатическим методом» [16].

Определение предела прочности на сжатие производилось на двухколонной универсальной испытательной машине Instron 3369 (максимальная нагрузка до 50 кН) по ГОСТ Р ИСО 18515-2014 «Материалы углеродные для производства алюминия. Катодные блоки и обожженные аноды. Определение предела прочности на сжатие» [17].

Определение удельного электросопротивления производилось по ГОСТ 23776-79 «Изделия углеродные. Методы измерения удельного электрического сопротивления» [18].

Для определения твердости использовался динамический твердомер ТН-130 (TIMEGroupInc). Обработка результатов измерений проводилась согласно методике изложенной в ГОСТ Р 8.376-2011.

При получении покрытий также использовались весы Mettler Toledo, точность 0,1 мг, шкаф сушильный ШС-80- 01 СПУ, измерительные прессы ИП-100, ИП-1000.

3.3 Свойства исходного порошка диборида титана

Микрофотография исходного порошка РА-2 и результаты гранулометрического анализа приведены на рисунке 3.6. Порошок характеризуется пластинчатой формой частиц. Средний размер частиц – 10 мкм. Основные физические свойства порошка РА-2 приведены в таблице 2.

					БР – 15 03 03 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		26

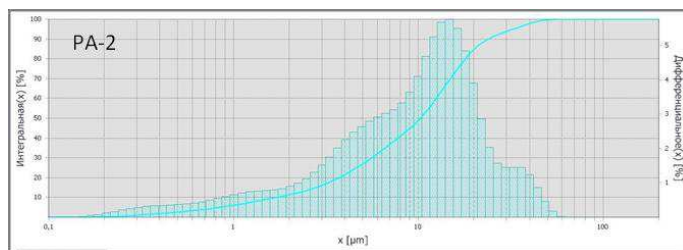
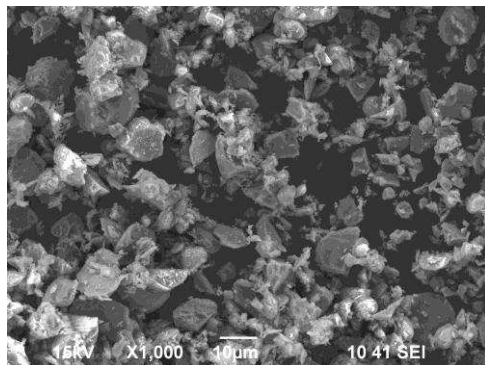


Рисунок 3.6 – СЭМ-микрофотография и результаты гранулометрического анализа исходного порошка РА-2

Таблица 2 - Физические свойства исходного порошка

Название образца	Средний размер частиц, мкм	Насыпная плотность, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³
РА-2	10	1,30	4,13

3.4 Способ получения и нанесения покрытий на основе диборида титана

Основной задачей исследований при получении защитных покрытий на основе диборида титана являлись оптимизация микроструктуры и получение безусадочных защитных покрытий с требуемыми физико-механическими свойствами.

Наиболее известным способом устранения усадочных деформаций является использование в составе композиций заполнителей различного гранулометрического состава. Как правило, при этом в составе заполнителей присутствует крупная фракция размером 3-5 мм. Для разрабатываемых композиций, основу которых составляют диборид титана и связующее, наиболее подходящими добавками для регулирования усадки являются углеродные компоненты. При использовании достаточно мелкодисперсного порошка диборида титана (РА-2) крупные фракции могут быть введены при использовании графитового порошка (0,5-2 мм) или МХНУ (0-3 мм). МХНУ в отличие от графитового порошка содержит в своем составе пековое связующее, что позволяет при его использовании уменьшить содержание основного связующего (Термопласт 2СВ) в композиции. При использовании крупных углеродных заполнителей в составе композиций несколько снижаются физико-механические свойства смачиваемых покрытий, такие как, плотность, прочность на сжатие, твердость. Электропроводность при этом повышается, что является положительным качеством.

Для получения композиций, содержащих углеродные заполнители, эти компоненты смешивались в различных соотношениях с порошком диборида титана до получения однородной массы с использованием миксера. Затем

добавлялось связующее в количестве 20-30% масс. и композиция снова перемешивалась. Далее смесь выливалась на графитовую подложку и выравнивалась с помощью игольчатого валика. Сушка проводилась при комнатной температуре 24ч. Обжиг образцов проводился по стандартному режиму обжига электролизеров:

1) нагрев до температуры 950°C за 72 ч под углеродной засыпкой, исключающей доступ кислорода;

2) время выдержки при 950°C 5 ч;

3) охлаждение со скоростью естественного охлаждения печи.

В результате применения описанных выше технологических операций были получены защитные покрытия двух составов:

1) 20% масс. графитовый порошок + 80% масс. TiB_2 ;

2) 20% масс. МХНУ + 80% масс. TiB_2 .

					БР – 15 03 03 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		28

4. Результаты исследования микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии

Образцы защитных покрытий на основе диборида титана составов 20% масс. графитовый порошок + 80% масс. TiB_2 , далее по тексту состав №1 и 20% масс. МХНУ + 80% масс. TiB_2 , далее по тексту состав №2 и (рис.4.1) были подготовлены для исследований методом сканирующей электронной микроскопии.

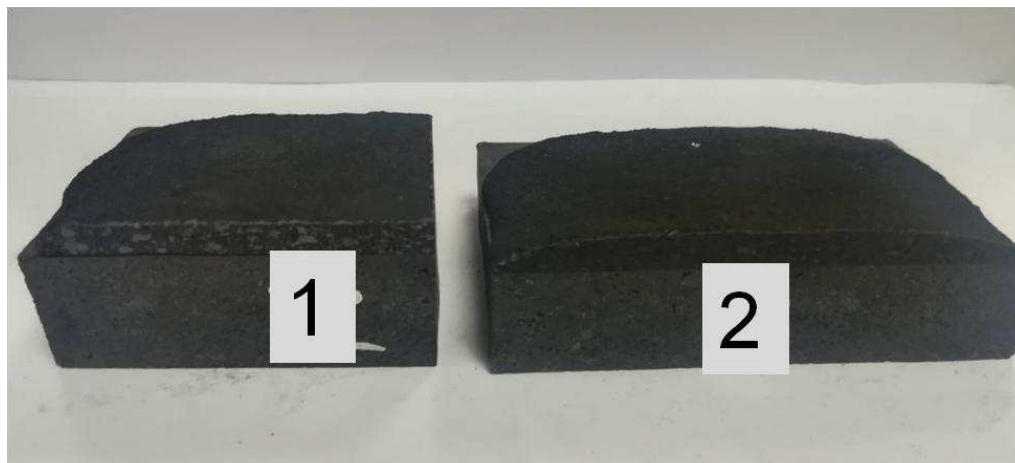


Рисунок 4.1 – Фотографии образцов покрытий, нанесенных на образцы подовых блоков

Для подготовки поперечных срезов образцы катодных блоков с покрытиями нарезались с применением линейной прецизионной пилы на образцы прямоугольной формы размерами $8 \times 5 \text{ мм}^2$ и толщиной 3 мм (см. п.3.2.).

На рисунке 4.2 приведены микрофотографии поверхности материала защитного покрытия состава №1: 20% масс. графитовый порошок + 80% масс. TiB_2 .

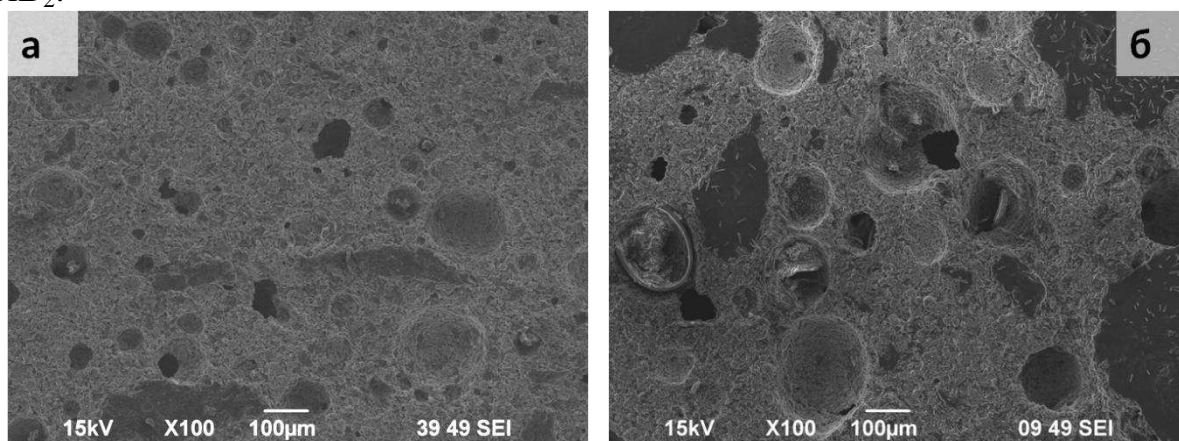


Рисунок 4.2 – СЭМ-микрофотографии поверхности материала защитного покрытия состава №1 (20% Графитовый порошок - 80% TiB_2):

- а) микроструктура композиционного покрытия после оптимизации составов;
- б) микроструктура композиционного покрытия до оптимизации составов

Микроструктура материала покрытия достаточно однородна (рисунок 4.2, а). На поверхности поперечного среза присутствуют неглубокие раковины, но их наличие допустимо. Согласно техническому заданию пористость покрытия после обжига должна быть не более 35%.

Микроструктура, представленная на рисунке 4.2, б была получена до исследований по оптимизации состава и характеризуется существенной неоднородностью. Включения (темные области), которые видны на рисунке 4.2, б согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа характеризуются высоким содержанием бора. Помимо включений, содержащих в больших количествах бор, присутствуют единичные глубокие поры диаметром от 50 до 100 мкм в зависимости от зоны исследований.

На рисунке 4.3 приведены микрофотографии поверхности материала защитного покрытия состава №2: 20% масс. МХНУ + 80% масс. TiB_2 . На рисунке 4.3, а показана типичная граница раздела материала покрытия, полученная в результате оптимизации гранулометрического состава и введения заполнителя МХНУ. Для сравнения на рисунке 4.3, б показана фотография, полученная после предварительных экспериментов, на которой видны нарушения целостности границы раздела.

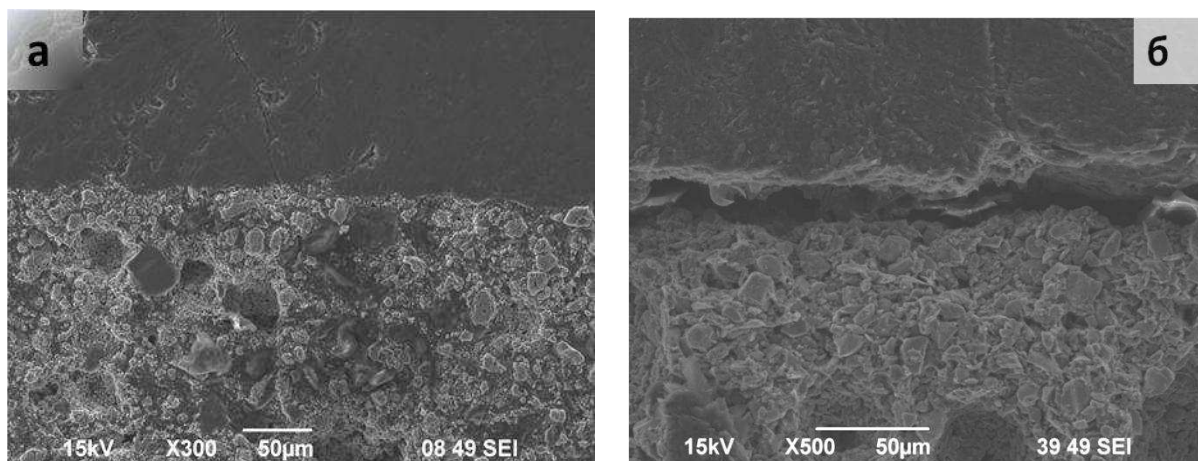


Рисунок 4.3 – СЭМ-микрофотографии поверхности материала защитного покрытия состава №2 (20 МХНУ + 80 TiB_2): а) граница раздела катодный блок/покрытие после оптимизации составов; б) граница раздела катодный блок/покрытие до оптимизации составов

Из рисунка 4.3,а видно, что граница раздела катодный блок/покрытие характеризуется однородностью, отсутствием дефектов, видимых нарушений адгезии вдоль границы раздела не наблюдается.

Микроструктура материала покрытия состава №2 также достаточно однородна (рис.4.3, а) в отличие от микроструктуры, представленной на рисунке 4.3, б и полученной до исследований по оптимизации состава. На поверхности поперечного среза присутствуют неглубокие раковины (рис.4.4), наличие которых допустимо.

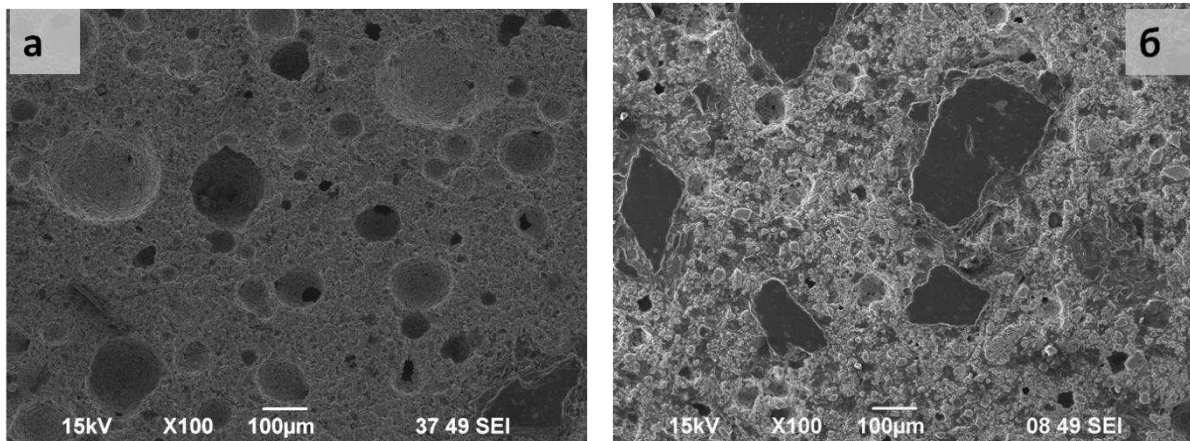


Рисунок 4.4 – СЭМ-микрофотографии поверхности материала защитного покрытия состава №2(20 МХНУ + 80 TiB₂): а) микроструктура композиционного покрытия после оптимизации составов; б) микроструктура композиционного покрытия до оптимизации составов

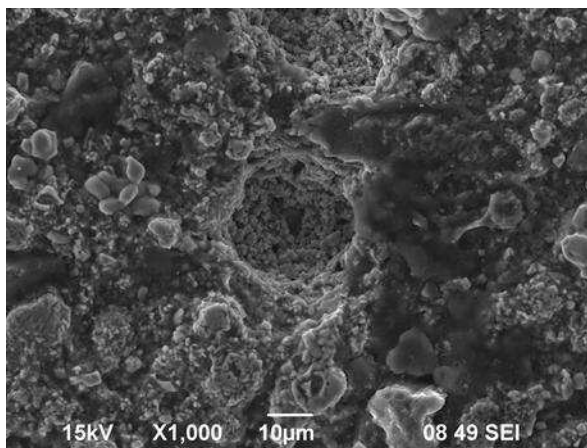


Рисунок 4.5– СЭМ-микрофотографии поверхности материала защитного покрытия состава 20 МХНУ + 80 TiB₂: технологические дефекты.

На рисунке 4.5 показаны СЭМ-микрофотографии поверхности материала защитного покрытия двух составов на больших увеличениях.

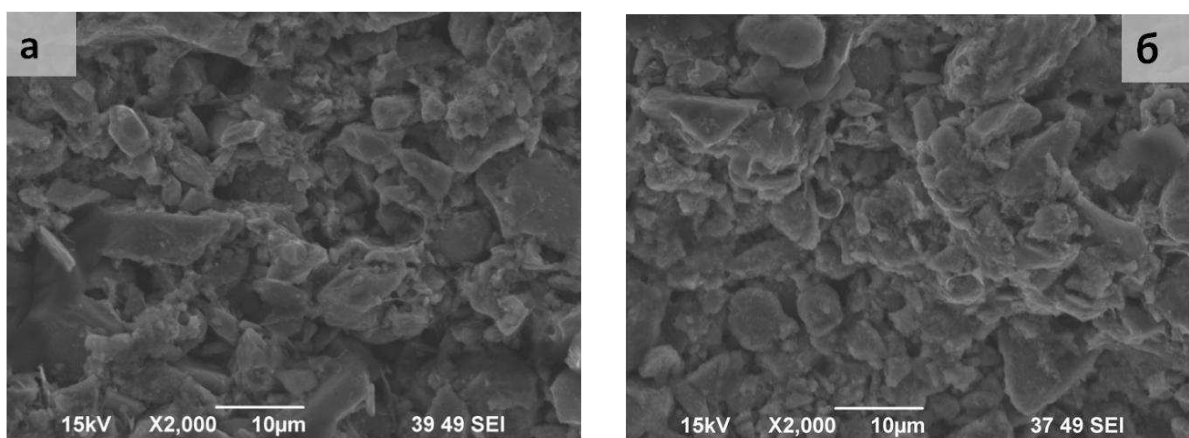


Рисунок 4.6– СЭМ-микрофотографии поверхности материала защитного покрытия: а) состава №1; б) состава №2.

Видно, что микроструктура покрытий на больших увеличениях практически не отличается. Однако состав №2 имеет преимущества, он характеризуется меньшей пористостью и более высокими показателями физико-механических свойств.

5. Результаты исследования физико-механических свойств защитных покрытий

Физико-механические свойства (плотность, открытая пористость, водопоглощение, электропроводность, прочность на сжатие, прочность адгезии, твердость) полученных защитных покрытий оптимальных составов приведены в таблице 3. Определение физико-механических свойств проводилось согласно методикам, приведенным в п. 3.2.

Таблица 3 – Физико-механические свойства защитных покрытий на основе диборида титана оптимальных составов

№	Состав, % масс	Плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Пористость, %	Прочность на сжатие, МПа	Твердость, НВ	Эл.проводность, мкОм·м	Прочность адгезии, МПа
1	80TiB ₂ +20ГП	1,99	7,42	22,3	21,85	149,5	34,21	3,4
2	80TiB ₂ +20МХНУ	2,11	8,92	15,8	75,51	168,5	55,8	4,2

На рисунке 4.7 приведены фотографии образцов защитных покрытий оптимального состава до и после обжига, которые были подготовлены для промышленных электрохимических испытаний и переданы в ООО «РУСАЛ-ИТЦ».

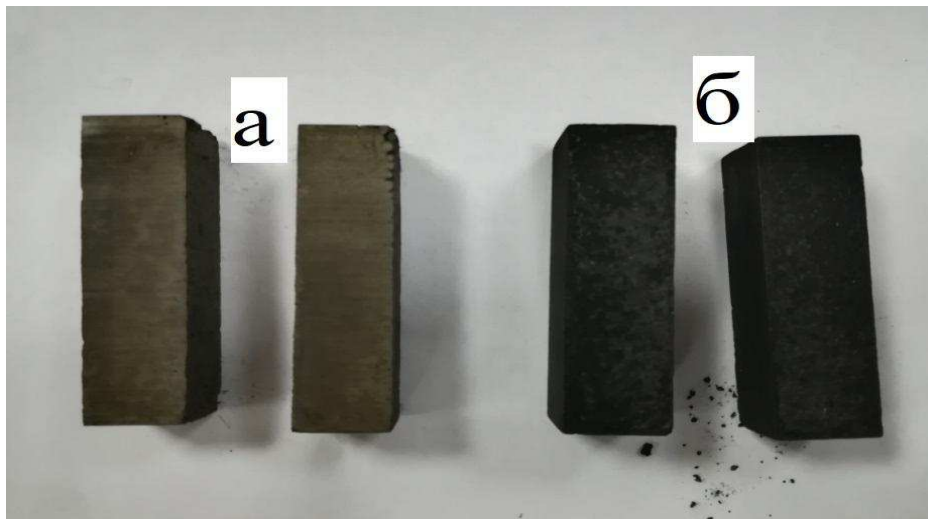


Рисунок 4.7 - Фотографии образцов покрытий состава $20\text{TiB}_2+20\text{MXNU}$:
а) до обжига; б) после обжига при температуре 1300°C (24 ч)

Таким образом, в результате исследований по оптимизации микроструктуры были получены защитные покрытия на основе диборида титана с требуемыми физико-механическими свойствами.

Заключение

В ходе проведенных исследований были получены следующие результаты:

1. Проведен обзор литературных данных по причинам износа катодных блоков современных алюминиевых электролизеров и способам их защиты.
2. Проанализированы методы исследования микроструктуры материалов.
3. Разработаны составы, обеспечивающие формирование однородной микроструктуры за счет оптимизации гранулометрического состава и введения углеродных заполнителей, получены покрытия на основе диборида титана.
4. Исследована микроструктура защитных покрытий на основе диборида титана.
5. Определены основные физико-механические свойства защитных покрытий на основе диборида титана

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Юрков, А. Л. Проблема материаловедения углеродных подовых блоков для алюминиевых электролизеров / А. Л. Юрков // Рос.хим. Ж. – 2006. – Т.50(1). – С. 35 – 42.
2. Ойя Х., Сорлье М. Катоде алюминиевого электролизера. Красноярск, Версо. 2013. - 720 с.
3. Отчет о научно-исследовательской работе «Разработка сверхмощной энергоэффективной технологии получения алюминия РА-550». Договор № 02.G25.31.0181 от 01.12.2015. Этап 3 (промежуточный). Красноярск, 2017, 301 с.
4. Минцис М.Я. Электрометаллургия алюминия / М.Я. Минцис, П.В. Поляков, Г.А. Сиразутдинов // Новосибирск: Наука. - 2001.–С.386.
5. Sorlie M. Cathodes in aluminium electrolysis / M. Sorlie, H. Oye // Dusseldorf, Germany: Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH.- 2010.–P.662.
6. Rafiei P. Electrolytic degradation within cathode materials / P. Rafiei, F. Hiltmann, M. Hyland, B. James, B. Welch // Light Metals.- TMS The Minerals, Metals & Materials Society.-2001.– P. 747–752.
7. Леонов В.В. Изменение состава углеродистого подового катодного блока в процессе электролиза / В.В. Леонов, Б.С. Громов, Р.В. Пак, В.Г. Корнев, Д.В. Леонов // Красноярск, Россия: Цветная металлургия. - 2002.– С.106–113.
8. Zoukel A. Study of aluminum carbide Formation in Hall-Heroult electrolytic cells /A. Zoukel, P. Chartrand, G. Soucy // Light Metals.- TMS The Minerals, Metals & Materials Society.-2009.- P.1123–1128.
9. Utigard T. Marangoni flow in the Hall-Heroultcell // T. Utigard, J.M.Toguri/ Light J.M.Toguri // Light Metals.- TMS The Minerals, Metals & Materials Society.-1991.- P. 273–281.
10. Чанг Х. Материалы, используемые в производстве алюминия методом Эру-Холла / Х. Чанг, В. де Нора, Дж. А. Секхар // Красноярск: пер. с англ. П. Полякова. Краснояр. гос. ун-т. - 1998.–С.154.
11. Welch B.J. Materials problem in Hall-Heroult cells/B.J. Welch, A.E. May // Light Metals.-TMS The Minerals, Metals & Materials Society.-1987.–P.120-125.

					БР – 15 03 03 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		34

12. Novak B. Fundamentals of aluminium carbide formation / B. Novak, K. Tschope, A.P. Ratvik, T. Grande// Light Metals.- TMS The Minerals, Metals & Materials Society.-2012.- P. 1343-1348.

13. Криштал М.М., Ясников И.С. и др. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения .М.: Техносфера, 2009.-208с.

14. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2х книгах. Книга 1. Пер. с англ./Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д. и др.- М.:Мир,1984.-348с.

15. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2х книгах. Книга 2. Пер. с англ./Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д. и др.- М.:Мир,1984.-348с.

16. ГОСТРИСО 12985-2-2014 Материалы углеродные для производства алюминия. Обожженные аноды и катодные блоки. Часть 2. Определение кажущейся плотности и открытой пористости гидростатическим методом. – Введ. 01.07.2015. – Москва :Стандартинформ, 2014. – 4 с.

17. ГОСТ Р ИСО 18515-2014 Материалы углеродные для производства алюминия. Катодные блоки и обожженные аноды. Определение предела прочности на сжатие. – Введ. 01.07.2015. – Москва :Стандартинформ, 2014. – 6 с.


18. ГОСТ 23776-79 Изделия углеродные. Методы измерения удельного электрического сопротивления. – Введ. 01.01.1982. – Москва : Издательство стандартов, 1987. – 12 с.

					БР – 15 03 03 ПЗ	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		35


Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ПРИКЛАДНАЯ МЕХАНИКА

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

 А.Е. Митяев

подпись

« 13 »  2018 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

15.03.03 Прикладная механика

Оптимизация микроструктуры для повышения механических свойств
защитных покрытий для катодов алюминиевых электролизеров

Пояснительная записка


Руководитель


подпись, дата

доцент, к.т.н.

Е.Н. Федорова

Выпускник


подпись, дата

В.В. Ярлыков

Нормоконтролер


подпись, дата

доцент, к.т.н.

Е.Н. Федорова

Красноярск 2018