

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

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ А.Е.Митяев  
подпись

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

**15.03.03 Прикладная механика**

**Определение трещиностойкости и прочности адгезии защитных  
покрытий на основе диборида титана**

Пояснительная записка

Руководитель \_\_\_\_\_ доцент, к.т.н. Е.Н.Федорова

подпись, дата

Выпускник \_\_\_\_\_ Д.Д.Дуйнов

подпись, дата

Нормоконтролер \_\_\_\_\_ Е.Н. Федорова

подпись, дата

Красноярск 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

ВЕДЕНИЕ .....	4
1.Защитные покрытия для катодных блоков электролизеров и прочность адгезии в системе катодный блок/покрытие .....	5
1.1 Устройство алюминиевого электролизера .....	5
1.2 Катодный блок.....	6
1.3 Основные процессы, приводящие к износу катодных блоков.....	7
1.3.1 Механический износ .....	7
1.3.2 Химический износ .....	7
1.4 Составы и технологии изготовления смачиваемого алюминием материала .....	8
1.5 Защитные покрытия для катодных блоков на основе диборида титана ..	9
2 Методы испытаний на адгезию .....	10
2.1 Метод неравномерного отрыва.....	10
2.2 Метод равномерного отрыва .....	11
2.3 Методы сдвига.....	11
2.4 Трещиностойкость .....	12
3. Материалы и методы исследований, способ получения защитных покрытий .....	14
3.1 Исходные материалы для получения покрытий на основе диборида титана.....	14
3.2 Методики исследования исходных материалов и образцов покрытий..	15
3.3 Перечень средств измерений и испытательного оборудования, используемых для проведения испытаний.....	17
3.4 Свойства исходного порошка диборида титана .....	19
3.5 Способ получения и нанесения покрытий на основе диборида титана .	19
4. Результаты исследований.....	20
4.1 Микроструктура и основные физические свойства полученных защитных покрытий на основе диборида титана .....	20

					<b>БР – 15.03.03 ПЗ</b>			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	<b>Определение трещиностойкости и адгезии защитных покрытий на основе диборида титана</b>	Лит.	Лист	Листов
Разраб.	Львинце							
Провер.	Федорова						2	33
Реценз						<b>СФУ МТ14-05Б</b>		
Н. Контр.	Федорова							
Утверд.	Митяев А Ф							

4.2 Определение механических свойств защитных покрытий на основе диборида титана .....	23
4.2.1 Определение прочности адгезии и трещиностойкости .....	23
4.2.2 Определение твердости и прочности на сжатие.....	25
Заключение .....	28
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	32

					<b>БР – 15.03.03 ПЗ</b>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>	<i>Львинце</i>				<i>Определение трещиностойкости и адгезии защитных покрытий на основе диборида титана</i>	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Провер.</i>	<i>Федорова</i>						2	33
<i>Реценз</i>						<b>СФУ МТ14-05Б</b>		
<i>Н. Контр.</i>	<i>Федорова</i>							
<i>Утверд.</i>	<i>Митяев А Ф</i>							

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на электролизных ваннах для получения алюминия, работающих по технологии Эру-Холла, катодом является расплавленный алюминий, под которым в свою очередь находятся катодные углеродные блоки [1].

Углеродная монолитная подина была разработана более 100 лет назад и просуществовала вплоть до 1920 года. Подовая масса содержала металлургический кокс, антрацит, нефтяной кокс и пековое связующее. В первых небольших по размеру ваннах стальные и чугунные емкости с заклепками служили токоподводом к катоду, а угольная подина с бортовыми блоками находилась в непосредственном контакте с металлическим кожухом. Позже, в конструкции катода стали использовать чугунные пластины или стальные блямсы, которые входили в ванну горизонтально с двух сторон и заделывались подовой массой или чугунной заливкой в пазы подовых блоков. Это снизило падение напряжения и повысило срок службы электролизера более чем на 2 года.

Однако большинство современных 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 [21]. В процессе эксплуатации электролизеров поверхность катода подвергается непрерывному износу со скоростью от 10 до 30 мм/год и выше [2].

Применение смачиваемых покрытий на основе диборида титана ( $TiB_2$ ) 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.

Данное исследование направлено на разработку составов покрытий на основе диборида титана для защиты поверхности катодных блоков электролизеров и исследование механических свойств, в том числе, трещиностойкости и прочности адгезии покрытий.

**Целью выпускной квалификационной работы является** разработка составов защитных смачиваемых алюминием покрытий на основе диборида титана и определение физико-механических свойств полученных материалов.

**Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие задачи:**

1. Проведен обзор литературных данных по основным процессам, приводящим к износу катодных блоков современных алюминиевых электролизеров и способам их защиты.
2. Проанализированы методы испытаний на адгезию и трещиностойкость покрытий.

					<b>БР – 15.03.03 ПЗ</b>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		4

3. Исследована микроструктура защитных покрытий на основе диборида титана.

4. Определены основные физико-механические свойства защитных покрытий на основе диборида титана, в том числе, прочность адгезии и трещиностойкость.

## 1. Защитные покрытия для катодных блоков электролизеров и прочность адгезии в системе катодный блок/покрытие

### 1.1 Устройство алюминиевого электролизера

Электролиз криолито-глинозёмных расплавов является основным способом получения алюминия. Основным устройством для получения алюминия служит алюминиевый электролизер (электролизная ванна). Электролизер имеет прямоугольную форму. Схема поперечного разреза электролизера показана на рисунке 1.

Электролизер включает следующие основные блоки:

- 1 Катодное устройство. В него входит катодный кожух, теплоизоляционный слой, слой огнеупоров, подовая и бортовая футеровки.
- 2 Анодное устройство.
- 3 Система подвода тока – анодная и катодная ошиновки.
- 4 Система газоотсоса.

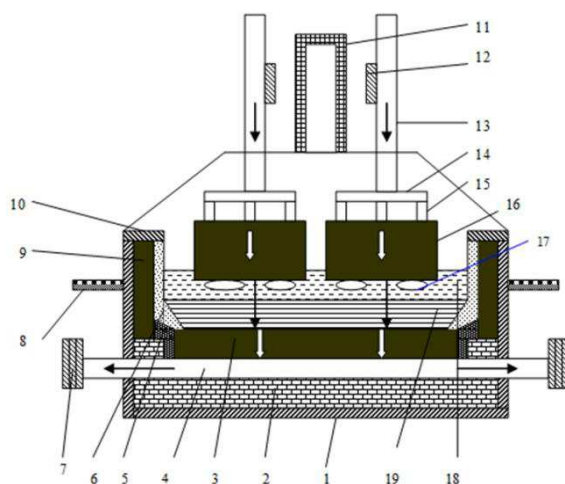


Рисунок 1.1 – Поперечный разрез элетролизера с предварительно обожженными анодами: 1 –кожух; 2 – футеровка; 3 – подовые блоки (подина); 4 – катодные стержни(блюмсы); 5 – периферийный шоф; 6 – гарниссаж и настель; 7 – катодная шина; 8 – пол; 9 – бортовой блок; 10 – фланцевый лист; 11 – газосборный короб; 12 – анодная шина; 13 – анодная штанга; 14 – траверса; 15 – ниппели; 16 – анодные блоки; 17 – газовые пузыри; 18 – электролит; 19 – алюминий. Стрелками показано направление тока.

В процессе электролиза постоянный электрический ток по ошиновке поступает на токоподводящие штанги анодов и выходит с блумсов катода [2]. 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/кгAl.

## 1.2 Катодный блок

Используемые в промышленности катодные блоки изготавливают из различных углеродных материалов и классифицируются следующим образом [1]:

1. Графитированные блоки, изготавливают из графитизируемых материалов, подвергают термообработке обычно до 3000 °С, в результате чего образуется графитообразный материал.
2. Графитизированные блоки, изготавливают из графитизируемых материалов и прокаливают до 2300 °С.
3. Полуграфитовые блоки, состоят из графитизированного наполнителя, но коксовое связующее обожжено до 1200 °С.
4. Антрацитовые блоки, изготавливают из антрацита, иногда с небольшими добавками графита и обжигают при 1200 °С.

Графитизированные блоки являются наиболее дорогими и поэтому применяются реже, чем полуграфитовые блоки, имеющие практически такие же показатели.

Срок службы электролизера в целом, определяется, главным образом, целостностью подины и может составлять до 10 лет и более. Поскольку монтаж и демонтаж электролизеров дорогой, то подину стараются сделать долговечной, а блоки более качественным [3].

Полуграфитовые катодные блоки в процессе эксплуатации графитизируются и примерно через год приобретают свойства, незначительно отличающиеся по тепло- и электропроводности от блоков графитизированной футеровки.

Основной недостаток углеродной подины электролизера заключается в том, что она смачивается электролитом, но не смачивается алюминием. Наряду с этим существуют проблемы внедрения металлического натрия и жидкого алюминия в подину электролизера, что в свою очередь может вызывать разрушение катодных блоков и в конечном итоге приводит к снижению срока службы электролизера [2].

					<b>БР – 15.03.03 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		6

### 1.3 Основные процессы, приводящие к износу катодных блоков

#### 1.3.1 Механический износ

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 [2]:

- 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 [4].

Сведения по абразивному износу материалов (механическому износу) можно классифицировать в определенном порядке в соответствии с данными, полученными в ходе работы промышленных электролизеров:

- прямой механический износ, по всей вероятности, менее важен в отношении оценки механизма износа катодного устройства в целом;
- снижение общей пористости уменьшает степень износа;
- высокая пористость катодного блока может увеличить скорость износа при карбидообразовании и отделении зерен от тела катода вблизи поверхности пор;
- $Al_4C_3$  образуется и растворяется в течение всего процесса износа при постоянном движении металла и электролита относительно карбида;
- износ подины в промышленных электролизерах часто неоднородный и неравномерный.

В случае, если осаждающийся глинозем или сформированный корж на поверхности катодного блока могут частично защищать его от износа, тогда увеличивающаяся локальная плотность тока в других частях блока и последующий местный износ могут вызвать выработку поверхности подины в других ее частях [5].

#### 1.3.2 Химический износ

Электрохимическое образование карбида алюминия на поверхности угольного катода, как предполагается, является ключевым фактором износа катода алюминиевого электролизера. В области между слоем алюминия и катодом, предположительно формируется, так называемый «локальный» электролизер, включающий алюминий, пленку электролита, слой карбида алюминия с порами, а также поверхность угольного катода. Жидкий

										Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	БР – 15.03.03 ПЗ					7

алюминий и угольный катод являются «локальным анодом» и «локальным катодом» соответственно [6].

#### 1.4 Составы и технологии изготовления смачиваемого алюминием материала

Исходя из работ [1-10], посвященных износу катода алюминиевого электролизера, а также состоянию различных технологий изготовления катода, очевидно, что с 80-ых гг. перед всеми странами с развитой алюминиевой промышленностью стоит задача создания эффективной технологии смачиваемого катодного материала. Традиционно используемые угольные катоды не смачиваются алюминием, что вызывает снижение выхода по току и существенно сокращает срок службы дорогостоящего электролизера.

Возможность реализации ванн новых конструкций (дренированного типа или с вертикальными электродами) с достаточно малым МПР (межполюсное расстояние) позволяет повысить энергетический к.п.д. электролизера, который не достигает и 50% [2,3]. Кроме того, применение таких конструкций дает возможность уменьшить удельный расход электроэнергии с 14-15 до 10-12 кВт·ч/кг Al. К экономическим преимуществам технологий со смачиваемым катодом можно отнести повышение срока службы защищенной смачиваемым покрытием подины в результате снижения проникновения электролита и натрия, а также уменьшения эксплуатационных затрат.

По формулировке Макита [7], инертный материал для катодов должен отвечать следующим требованиям:

- 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 [1-3], 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

					<b>БР – 15.03.03 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		8



реагируют с и криолит-глиноземным расплавом, однако весьма хрупки и чувствительны к термоудару [1,8,9].

Предложено большое количество смачиваемых алюминием материалов для катодов электролизеров на основе боридов металлов. В качестве функциональной основы обычно выступает диборид титана, который в настоящее время является единственным эффективным огнеупорным функциональным материалом для смачиваемых катодов алюминиевых электролизеров.

### **1.5 Защитные покрытия для катодных блоков на основе диборида титана**

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 °С), низким электрическим сопротивлением (9 мкОм), 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 с криолитоглиноземным расплавом, а ТКЛР (температурный коэффициент линейного расширения) диборида титана близок к его величине для графита (4,6 и 4,3 мкм/м/° соответственно), что подавляет возникающие механические напряжения [10].

Обычный срок износа покрытия из  $TiB_2$  при растворении составляет 0,98 кг/м<sup>2</sup> в год . Если плотность покрытия из чистого  $TiB_2$  составляет 4 г/см<sup>3</sup>, 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 [2]. Недостаточная термостойкость, затратность изготовления покрытий в виде монолитных изделий и, важнее всего, высокая стоимость товарного порошкового диборида позволяют применять его только в составе композитов [3,7]. Поэтому не прекращаются попытки повысить эксплуатационные свойства диборида титана путем получения композитов на его основе.

					<b>БР – 15.03.03 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		9

## 2 Методы испытаний на адгезию

Методы измерения адгезии можно классифицировать по способу нарушения адгезионной связи: неравномерный отрыв, равномерный отрыв и сдвиг. Разрушающие методы могут быть статическими и динамическими [11].

В зависимости от метода испытания за меру адгезии могут быть приняты сила, энергия или время. Для динамических методов показателем прочности адгезионного соединения служит число циклов нагружения до разрушения.

### 2.1 Метод неравномерного отрыва

Методы неравномерного отрыва весьма разнообразны. Общим признаком для них является нарушение связи между адгезивом и субстратом, причем усилие прикладывается не к центру соединения, а к одному его краю, поэтому связь нарушается постепенно [12].

Разделение двух гибких материалов называют расслаиванием, а отделение гибкого материала от жесткого - отслаиванием. Если пленка адгезива (покрытия) недостаточно прочна, то при отделении от субстрата она может разрушиться. Чтобы этого не произошло, пленка укрепляется подходящим армирующим материалом. Пользоваться армирующим материалом приходится и в тех случаях, когда адгезив или субстрат под действием расслаивающего усилия способен сильно деформироваться - растягиваться. В тех случаях, когда разделяются путем постепенного нарушения связи два монолитных, негибких материала, такое испытание называют раскалыванием или отдиrom. Все эти виды испытаний могут быть объединены одним общим термином - неравномерный отрыв. Одна из схем испытаний на неравномерный отрыв приведена на рисунке 2.1 [11].

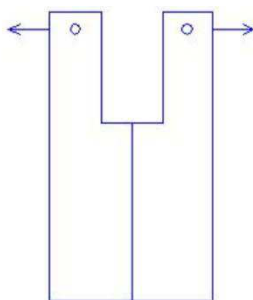


Рисунок 2.1 - внецентренное растяжение для блочных материалов.

					<b>БР – 15.03.03 ПЗ</b>	Лист
						10
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

## 2.2 Метод равномерного отрыва

Методом равномерного отрыва измеряют величину усилия, необходимого для отделения адгезива от субстрата одновременно по всей площади контакта. Усилие при этом прикладывается перпендикулярно плоскости клеевого шва, а величина адгезии характеризуется силой, отнесенной к единице площади контакта (в Н/м<sup>2</sup>).

Чаще всего для измерения адгезии пользуются образцами грибкового типа, между торцовыми поверхностями которых находится адгезив. Таким способом измеряют, например, адгезию резины к металлам. Формы грибков и прослоечной резины весьма различны (рис.2.2) [11].

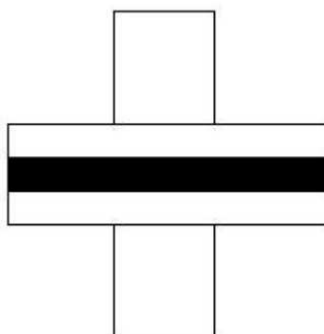


Рисунок 2.2 - Резино-металлические образец для определения адгезии резины к металлу

Чтобы избежать образования шейки при испытании, предложены образцы с диаметром резинового диска, превышающим диаметр металлического грибка. В последнее время рекомендованы грибки конической формы. Однако ценность такой модификации сомнительна: концентрация усилий у вершины конуса, а также сочетание сдвига с отрывом создают весьма сложное распределение напряжений [11].

## 2.3 Методы сдвига

Касательные напряжения создают в клеевых конструкциях различными путями, например растяжением соединенных внахлестку материалов. Этим методом измеряют адгезию металлов, древесины, пластмасс, а также резины к резине и металлам. Различные схемы испытаний на сдвиг при растяжении образцов показаны на рис 2.3(а, б) [11].

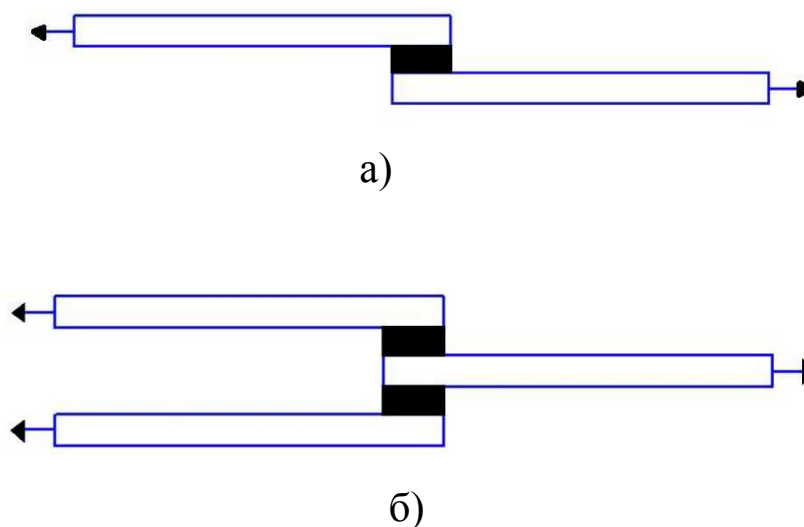


Рисунок 2.3 – Схема испытаний клеевых соединений на сдвиг растягивающей нагрузкой: а – шов односторонний внахлестку; б – двусторонний внахлестку

Установлено, что разрушающее напряжение не зависит от ширины образца, но линейно зависит от его длины до некоторого предела. При дальнейшем увеличении длины образца разрушающая нагрузка стремится к постоянной величине. Причина этого заключается в концентрации напряжений у концов образца, вызванной разностью деформаций склепных элементов и их изгибом.

Все рассмотренные методы измерения адгезии характеризуются кратковременным приложением нагрузки. Это статические методы. Но иногда проводят измерения адгезии путем приложения знакопеременных циклически изменяющихся нагрузок, ударных и длительных статических нагрузок.

Практически многие методы, применяющиеся при статических кратковременных испытаниях, могут быть использованы для испытаний на длительную статическую прочность. Это так же относится к испытаниям клеевых соединений металлов и других материалов [11].

## 2.4 Трещиностойкость

Трещиностойкость характеризует способность материала не разрушаться при наличии трещины.

Трещина в материале может возникнуть в результате усталости, быть следствием металлургического дефекта и т.п. Трещина является концентратором напряжений (рис. 2.4 а), в ее вершине напряжения значительно превосходят средние  $\sigma_{ср}$ , т.е. расчетные; они тем больше, чем длиннее и острее трещина. По мере удаления от устья трещины напряжения падают (рис. 2.4 б) Если напряжения в устье трещины таковы, что вызывают

ее распространение, происходит разрушение материала; притом, что расчетные напряжения ниже предела текучести [13].

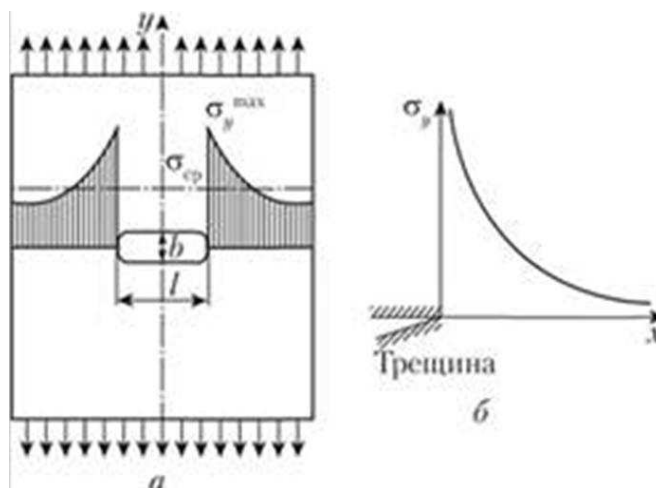


Рисунок 2.4 [13]. - Концентрация напряжений в металле при наличии трещины:

а – концентрация напряжений вблизи трещины; б – зависимость напряжения от расстояния при удалении от вершины трещины

Трещиностойкость оценивается критерием  $K_{1c}$ . Коэффициент интенсивности напряжений  $K_{1c}$  связывает величину разрушающих напряжений, воздействующих на деталь, и длину трещины [13]:

$$K_{1c} = 2\sigma_p\sqrt{\pi l} \quad (2.1)$$

где  $\sigma_p$  - разрушающие напряжения, которые следует учитывать в прочностных расчетах, при известной длине трещины.

Коэффициент интенсивности напряжений зависит только от свойств материала, т.е. является его характеристикой:

$$K_{1c} = \left[ \frac{2E(\gamma + P)}{1 - \mu^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

где  $E$  – модуль упругости;  $\mu$  - коэффициент Пуассона;  $P$  – относительная (отнесенная к площади) работа пластического деформирования при распространении трещины;  $\gamma$  - относительная энергия поверхностного натяжения.[13].

Величину  $K_{1c}$  определяют на специальных образцах с заранее образованной трещиной при внецентренном растяжении (рис. 2.5).

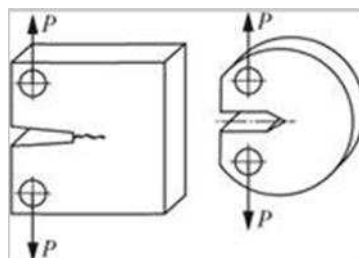


Рисунок 2.5 [13].

Для весьма твердых и хрупких материалов – твердых сплавов, керамики –  $K_{и}$  определяют на приборе Виккерса. Нагрузку подбирают таким образом, чтобы по углам отпечатка образовались трещины (рисунок 2.6) [13].

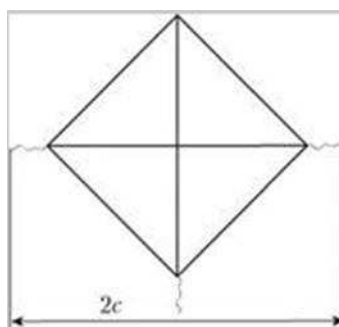


Рисунок 2.6 -с – половина длины трещины [13].

### 3. Материалы и методы исследований, способ получения защитных покрытий

#### 3.1 Исходные 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 холоднонабивная низкоусадочная (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).

					<b>БР – 15.03.03 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		14

### 3.2 Методики 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  $\text{CuK}\alpha$  излучения ( $\lambda=0,15406 \text{ \AA}$ ), диапазон съемки по  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $75^\circ$  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 JEOL JSM 6490-LV (Япония). Для подготовки поперечных срезов образцы катодных блоков с покрытиями нарезались с применением линейной прецизионной пилы Buehler Isomet 5000 на образцы прямоугольной формы размерами  $8 \times 5 \text{ мм}^2$  и толщиной 3 мм. 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. Затем образцы очищались в ультразвуковой ванне в спирте высокой чистоты, высушивались. Первичный визуальный контроль поверхности образцов проводился на оптическом микроскопе Nikon Eclipse LV 100.

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

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» [14].

Определение предела прочности на сжатие производилось на двухколонной универсальной испытательной машине Instron 3369 [18] (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» [15].

Определение удельного электросопротивления производилось по ГОСТ 23776-79 «Изделия углеродные. Методы измерения удельного электрического сопротивления» [16].

					<b>БР – 15.03.03 ПЗ</b>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		15

Испытания на адгезию проводились согласно ISO 4624:2002 «Определение адгезии методом отрыва» проводилось на универсальной испытательной машине Instron 3369 [12].



Рисунок 3.1 - Instron 3369

Для определения твердости использовался динамический твердомер ТН-130 (TIMEGroupInc). Обработка результатов измерений проводилась согласно методике изложенной в ГОСТ Р 8.376-2011 [17].



Рисунок 3.2 – Динамический твердомер ТН-130 (TIMEGroupInc): 1- образец; 2 - подставка

Трещиностойкость образцов покрытий определялась при испытаниях на термоудар. При этом образец помещался в нагретую до 950 С муфельную печь ПВК-1,6- 12, выдерживался при этой температуре в течение 20-30 мин,



затем образец извлекался из печи и выдерживался при температуре 25 С в течение 20-30 мин. После испытаний проводился визуальный контроль покрытия на наличие трещин и расслоений.

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



Рисунок 3.3 – Испытательный пресс ИП - 100 [20].

### 3.3 Перечень средств измерений и испытательного оборудования, используемых для проведения испытаний

В таблице 3.1 приведен перечень средств измерений и испытательного оборудования и его основные характеристики.

Таблица 3.1 – Перечень средств испытаний

Наименование, тип и марка	Кол-во	Основные характеристики
Универсальная испытательная машина Instron 3369 с программным обеспечением Bluehill 3.	1	<p>Определение механических свойств материалов при статических испытаниях при комнатной температуре, с определением:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- предела прочности при сжатии;</li> <li>- временного сопротивления разрыву;</li> <li>- относительной деформации;</li> </ul> <p>Основные характеристики:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- максимальная нагрузка: 50 кН;</li> <li>- максимальная скорость: 500 мм/мин (отклонение скорости траверсы от установленного</li> </ul>

		<p>значения <math>\pm 0,2\%</math>)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- минимальная скорость: 0,005 мм/мин</li> <li>- погрешность измерения деформаций: в ненагруженном состоянии <math>\pm 0,05\%</math> от наибольшей измеряемой величины</li> <li>- точность нагружения – 0.5% от указанной нагрузки;</li> <li>- рекомендуемая скорость нагружения: 0,5 – 10 мм/мин;</li> <li>- разрешающая способность датчика перемещения траверсы: 0,0626мм</li> </ul>
Блок питания Mastech NY3020 и Мультиметр цифровой АРРА 107(N)	1 3	<p>Определение удельного электрического сопротивления.</p> <p>Основные характеристики:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- выходное напряжение 0...30 В;</li> <li>- выходной ток 0...20 А;</li> <li>- уровень пульсаций по напряжению <math>mV \leq 3</math>;</li> <li>- коэффициент влияния нагрузки по току <math>\leq 0,02 \pm 25 \text{ mA } \%</math>;</li> <li>- коэффициент влияния напряжения питания по току <math>\leq 0.02 \pm 3 \text{ mA } \%</math>;</li> <li>- индикация значений выходного тока и напряжения Две 3х-разрядные светодиодные матрицы;</li> <li>- питание, В <math>\sim 220 \pm 10 \%</math>.</li> <li>- базовая погрешность 0,06%;</li> <li>- U пост. 1 мкВ - 1000 В;</li> <li>- I пост./пер. 1 мкА- 10 А;</li> <li>- измерение AC+DC;</li> <li>- мин.макс. показания, память вызов 1000 значений;</li> <li>- измерение температуры - 200+1200гр.С;</li> <li>- оптический интерфейс RS-232, True-RMS</li> </ul>
Динамический твердомер ТН-130	1	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Вес: 180г;</li> <li>- Размер: 155x24x55 мм;</li> <li>- Энергия соударения: 11 Нмм;</li> <li>- Испытательный наконечник: карбид вольфрама;</li> <li>- Рабочая температура: 0 - 50°C</li> </ul>

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

БР – 15.03.03 ПЗ

Лист

18

### 3.4 Свойства исходного порошка диборида титана

Микрофотография исходного порошка РА-2 и результаты гранулометрического анализа приведены на рисунке 3.4. Порошок характеризуется пластинчатой формой частиц. Средний размер частиц – 10 мкм. Основные физические свойства порошка РА-2 приведены в таблице 3.2

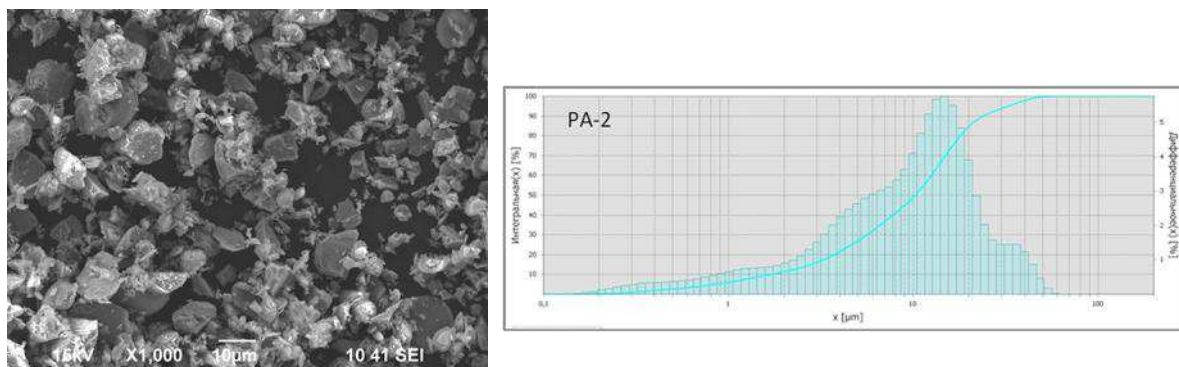


Рисунок 3.4 – СЭМ-микрофотография и результаты гранулометрического анализа исходного порошка РА-2.

Таблица 3.2 – Основные физические свойства порошка РА-2

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

### 3.5 Способ получения и нанесения покрытий на основе диборида титана

Одним из направлений исследования 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 (ГП) содержит в своем составе пековое связующее, что позволяет при его использовании уменьшить содержание основного связующего (Термопласт 2СВ) в композиции. При использовании крупных углеродных наполнителей 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 наполнители, эти компоненты смешивались в различных соотношениях с порошком диборида титана до получения однородной массы с использованием миксера. Затем добавлялось связующее в количестве 5-10% 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, постепенному нагреванию.

Таким образом, в результате были получены покрытия двух составов: 20% масс. МХНУ + 80% масс.  $TiB_2$  и 20% масс. ГП + 80% масс.  $TiB_2$ .

#### 4. Результаты исследований

##### 4.1 Микроструктура и основные физические свойства полученных защитных покрытий на основе диборида титана

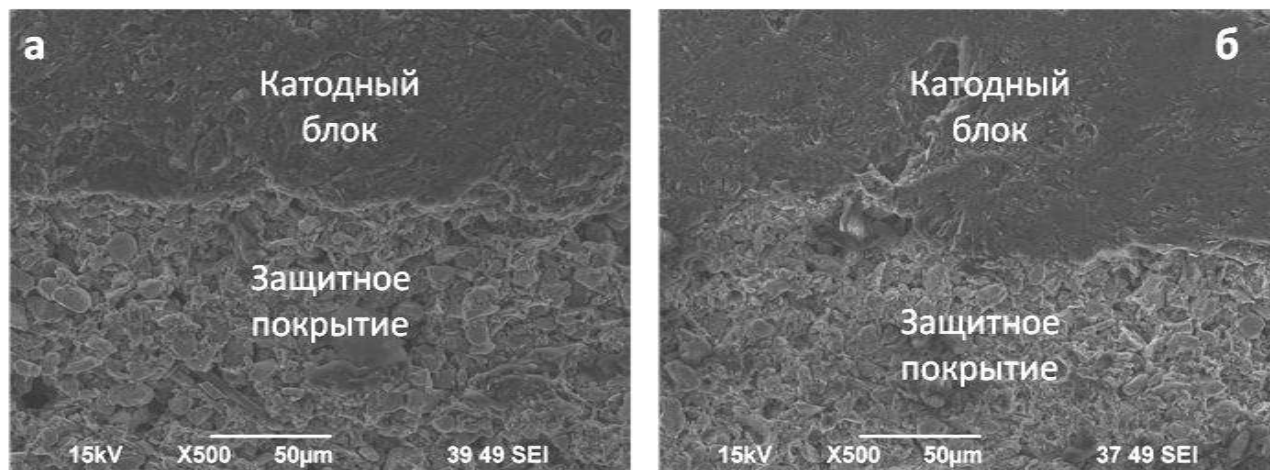
Образцы защитных покрытий на основе диборида титана составов 20% масс. ГП + 80% масс.  $TiB_2$ , далее по тексту состав №1 и 20% масс. МХНУ + 80% масс.  $TiB_2$ , далее по тексту состав №2 и (рисунок 4.1) были подготовлены для исследований методом сканирующей электронной микроскопии.



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 8x5 мм<sup>2</sup> и толщиной 3 мм (см. п.3.2.).

На рисунке 4.2 приведены микрофотографии поверхности материала защитного покрытия составов №1 и №2 вблизи поверхности раздела катодный блок/покрытие.



Рисунки 4.2 (а,б) - СЭМ-микрофотографии поверхности образцов вблизи границы раздела катодный блок/покрытие: а) 20 ГП + 80TiB<sub>2</sub> (состав№1); б) 20 МХНУ + 80TiB<sub>2</sub> (состав №2)

Видно, что граница раздела катодный блок/покрытие для двух составов характеризуется однородностью, отсутствием дефектов, видимых нарушений адгезии вдоль границы раздела не наблюдается.

Микроструктура материала покрытий достаточно однородная, включения (темные области) согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа характеризуются высоким содержанием бора, но их содержание незначительно (рис. 4.3, а,б).

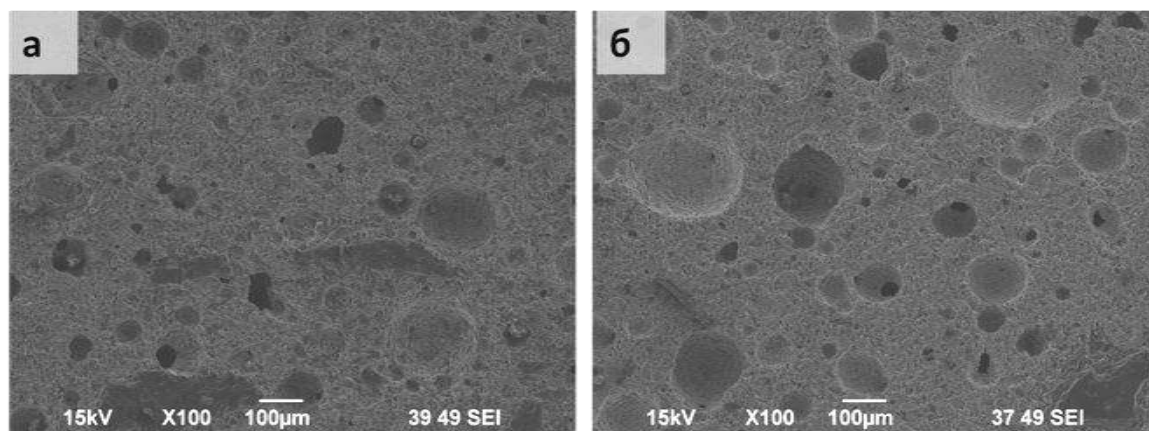


Рисунок 4.3 - СЭМ-микрофотографии поверхности материала защитного покрытия: а) 20 ГП + 80TiB<sub>2</sub> (состав№1); б) 20 МХНУ + 80TiB<sub>2</sub> (состав №2)

На поверхности покрытий присутствуют неглубокие раковины (рисунок 4.4). Необходимо отметить, что их наличие допустимо. Согласно техническому заданию пористость покрытия после обжига должна быть не более 35%.

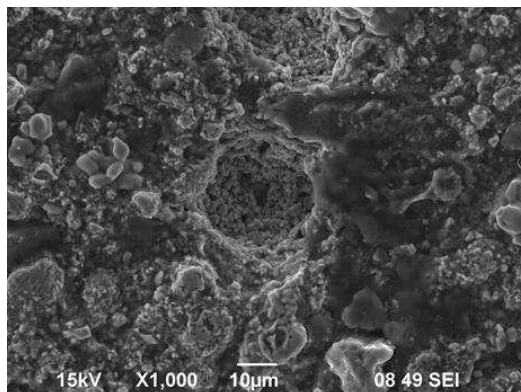


Рисунок 4.4 - СЭМ-микрофотографии поверхности материала защитного покрытия состава 20 МХНУ + 80 TiB<sub>2</sub>: технологические дефекты.

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

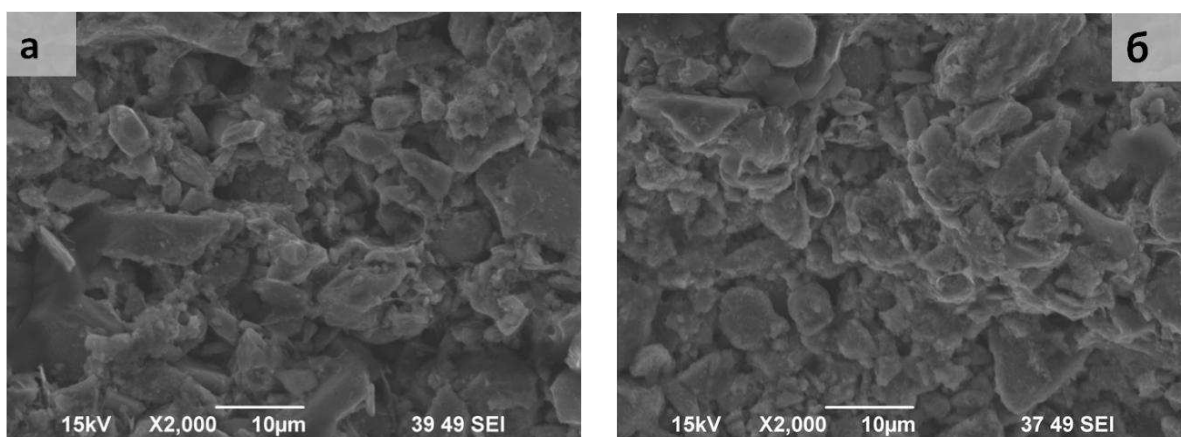


Рисунок 4.5 – СЭМ-микрофотографии поверхности материала защитного покрытия: а) состава №1; б) состава №2.

Видно, что микроструктура покрытий на больших увеличениях практически не отличается. Однако состав №2 имеет преимущества, он характеризуется меньшей пористостью и более высокими значениями плотности (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Основные физические свойства защитных покрытий на основе диборида титана

№	Состав, % масс	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Водопоглоще ние, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %	Удельное сопротивление, мкОм·м
1	80TiB <sub>2</sub> +20ГП	1,99	7,42	22,3	34,21
2	80TiB <sub>2</sub> +20МХНУ	2,11	8,92	15,8	55,80

## 4.2 Определение механических свойств защитных покрытий на основе диборида титана

### 4.2.1 Определение прочности адгезии и трещиностойкости

Прочность адгезии покрытий к материалу углеродных подовых блоков после обжига определялась при испытаниях специально подготовленных образцов при растяжении [12]. Покрытие толщиной порядка 1 мм в виде литевой массы наносилось между двумя образцами подовых блоков, которые в свою очередь приклеивались к жестким блокам с помощью эпоксидной смолы. После затвердевания подготовленные специальные образцы помещались в захватное устройство испытательной машины и испытывались на растяжение для измерения усилия, необходимого для отрыва покрытия от поверхности подового блока.

В ходе испытаний наблюдалось разрушение образцов по материалу подового блока (рис.4.6). На рисунках приведены фотографии испытуемых образцов составов №1 (80TiB<sub>2</sub>+20ГП) и №2 (80TiB<sub>2</sub>+20МХНУ). Было испытано по три образца каждого состава. Средние значения прочности составили 3,4 и 4,2 МПа соответственно. Необходимо отметить, что реальное значение прочности адгезии покрытия выше указанных значений, так как разрушение произошло по катодному блоку.



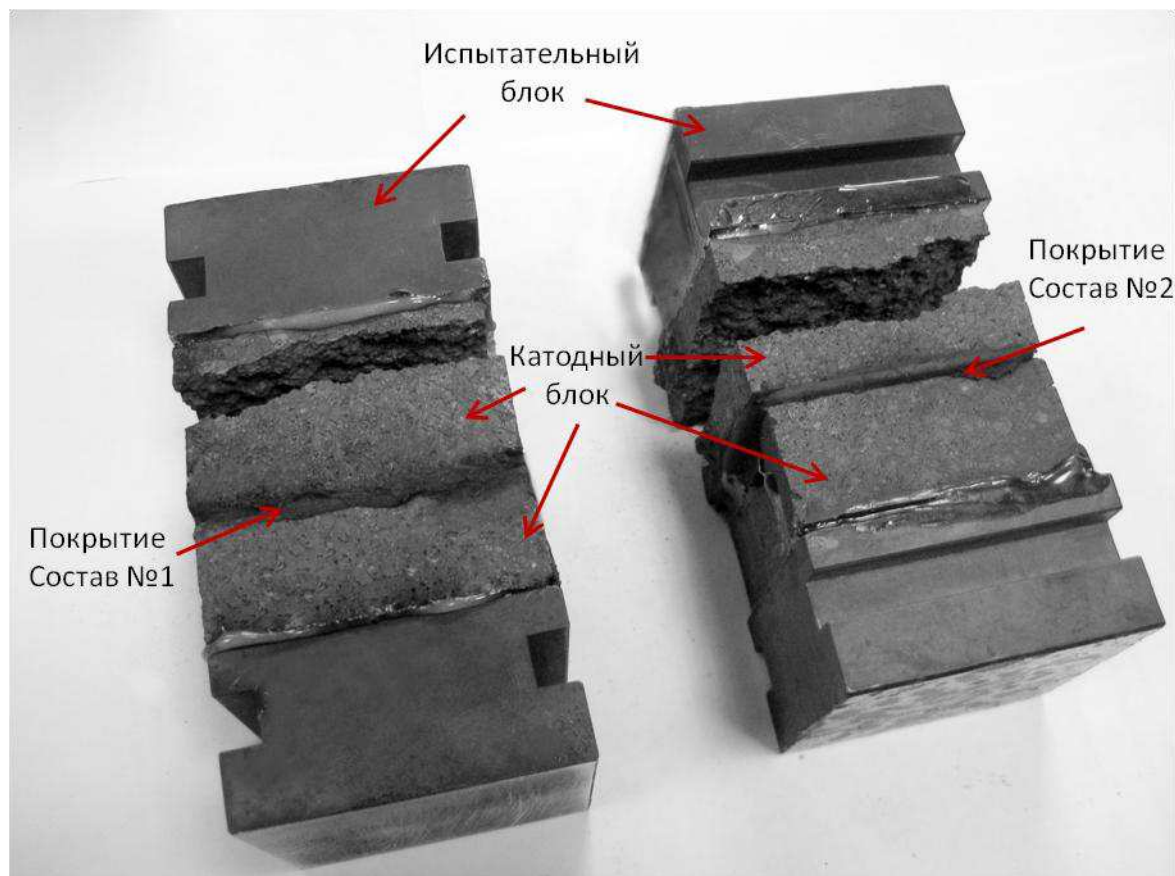


Рисунок 4.6 – Образцы защитных покрытий на основе диборида титана составов  $80\text{TiB}_2+20\text{ГП}$  (состав №1) и  $80\text{TiB}_2+20\text{МХНУ}$  (состав №2) после испытаний на адгезию

Трещиностойкость образцов покрытий определялась при испытаниях на термоудар. Методика испытаний приведена в п. 3.2. Образец помещался в нагретую до  $950^\circ\text{C}$  муфельную печь, выдерживался при этой температуре в течение 20-30 мин, затем образец извлекался из печи и выдерживался при температуре  $25^\circ\text{C}$  в течение 20-30 мин. После испытаний (10 циклов) проводился визуальный контроль покрытий на наличие трещин и расслоений. На рисунке 4.7 приведена фотография образцов покрытия состава  $80\text{TiB}_2+20\text{МХНУ}$  до и после испытаний. Трещины на поверхности покрытия отсутствуют.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

БР – 15.03.03 ПЗ

Лист

24



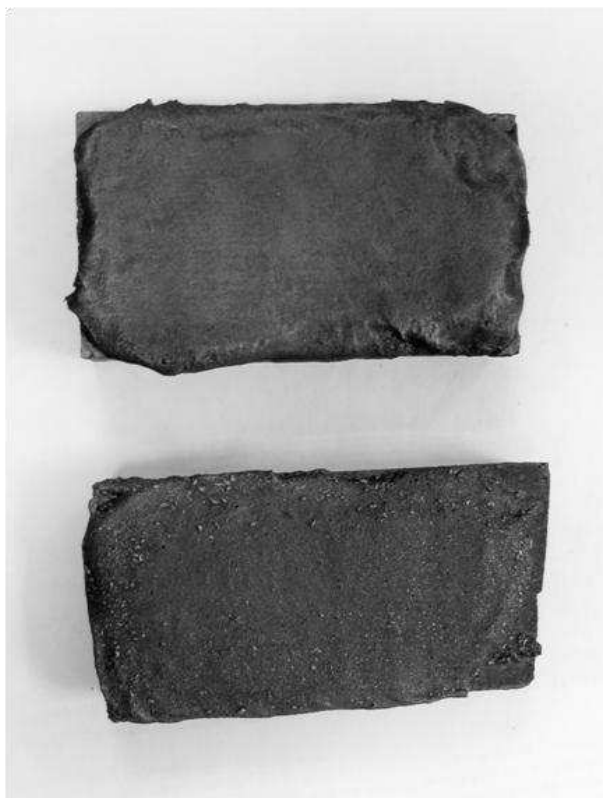


Рисунок 4.7 – Фотография образцов состава 80TiB<sub>2</sub>+20MXНУ до (сверху) и после (снизу) испытаний на термоудар.

#### 4.2.2 Определение твердости и прочности на сжатие

Перед проведением испытаний были проанализированы возможности применения различных методов испытаний. Метод Виккерса является статическим методом измерения твёрдости металлов и сплавов по шкале Виккерсу. Регламентируется ГОСТ 2999-75[21] и ISO 6507. Однако по причине того, что материал покрытия характеризуется хрупкостью и достаточно крупнозернистой и пористой структурой предпочтительней использовать метод Бринелля. Шкала Бринелля идентична шкале Виккерса в диапазоне от 100 до 450 единиц.

Для исключения грубых погрешностей используют критерий Граббса. Статистический критерий Граббса исключения грубых погрешностей основан на предположении о том, что группа результатов измерений принадлежит нормальному распределению. Для этого вычисляют критерии:

$$G_1 = \frac{|x_{max} - \bar{x}|}{s}; G_2 = \frac{|x_{min} - \bar{x}|}{s}, \quad (4.1)$$

Где  $x_{max}$ ,  $x_{min}$  - максимальное и минимальное значение ряда измерений;

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i - \text{математическое ожидание}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

среднеквадратическое отклонение результатов измерений;

$x_i$  - результат измерений.

Полученные результаты сравниваются с табличным значением  $G_T$  при уровне значимости 5%  $G_T=2,290$ .

Если результаты измерений удовлетворяют условию  $G_T \geq G_{1,2}$  то результаты оставляют в массиве для дальнейшей обработки, в противном случае исключают. Результаты измерений не отвечающие критерию были отброшены и заменены результатами повторных измерений. Результаты измерений занесены в таблицу 4.2. Расчёты выполнялись по методике изложенной в ГОСТ Р 8.736-2011[17].

Таблица 4.2 – Результаты измерений для определения твердости защитных покрытий

№	Результаты измерений	
	Состав №1	Состав №2
1	148	171
2	158	170
3	183	147
4	168	137
5	158	138
6	191	141
7	148	146
8	159	172
9	182	134
10	190	139
$\bar{x}$	168,50	149,50
$S$	16,70	15,34
$x_{max}$	191	172

$x_{min}$	148	134
$G_1$	2,25	2,25
$G_2$	2,05	1,55
$S_{\bar{x}}$	5,28	4,85
$\varepsilon$	13,84	12,71
$\theta$	3,9	3,9
$\theta/s$	0,73	0,80
$K$	1,93	1,89
$S\Sigma c$	6,56	6,22
$\Delta$	12,68	11,81
Результат	168,5±12,7	149,5±11,8

Прочность образцов покрытий на сжатие определялась согласно методике, приведенной в п.3.2. Результаты измерения механических свойств защитных покрытий на основе диборида титана приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Механические свойства защитных покрытий на основе диборида титана

№	Состав, % масс	Прочность на сжатие, МПа	Твердость, НВ	Прочность адгезии, МПа
1	80TiB <sub>2</sub> +20ГП	21,9	150	3,4
2	80TiB <sub>2</sub> +20МХНУ	75,5	169	4,2

На рисунках 4.8 и 4.9 представлены образцы катодных блоков с покрытиями разработанных составов, которые были подготовлены и переданы для промышленных испытаний на ООО «РУСАЛ-ИТЦ».



Рисунок 4.8 – Образцы для промышленных испытаний до обжига



Рисунок 4.9 – Образцы для промышленных испытаний после обжига

### Заключение

В ходе выполнения работы были рассмотрены причины, оказывающие влияние на износ катода в процессе электролиза алюминия во время лабораторных экспериментов и работы промышленных ванн, которые можно систематизировать следующим образом. Скорость износа увеличивается вследствие следующих внешних условий:

- высокая локальная плотность тока в периферийной зоне катода;
- высокие скорости движения пленки электролита на границе  $C-Al_{ж}$ ;

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

БР – 15.03.03 ПЗ

Лист

28

- снижение МГД-стабильности;
- снижение криолитового отношения;
- низкий уровень металла, обуславливающий меньшее гидродинамическое на пленку электролита;

Однако наиболее важным фактором, очевидно, является износ в результате протекания электрохимической реакции образования карбида алюминия. Любое перемещение карбида алюминия открывает новые участки поверхности, на которые воздействует алюминий, т.е. возникают новые площади покрытия карбидом. Таким образом, местное растворение и скорость износа будут зависеть от локальной плотности тока, скорости потока, скорости изменений толщины пленки электролита и ее химического состава. Даже если осаждающийся глинозем или сформированный твердый осадок частично защищают подину от износа, увеличивающаяся плотность тока и последующий местный износ могут вызвать выработку поверхности подины в других ее частях, так называемый «W-образный» профиль износа. Перечисленный ряд факторов можно объединить в группу физических причин износа катода.

Существенным фактором, ускоряющим износ катода, является реакция проникновения натрия в материал катода, что приводит к разупрочнению, «разрыхлению» катодного материала. Это имеет место в течение всего срока службы электролизера.

Присутствие пленки электролита между подиной электролизера и металлом является причиной ускоренного электрохимического и механического износа катода.

Физический и химический износ катода, в большей степени, обусловлены одной главной причиной – его несмачиваемостью жидким алюминием. Решение актуальной проблемы износа катода в результате протекания химических реакций может быть достигнуто путем использования смачиваемого алюминием покрытия, что позволит увеличить срок службы электролизеров, а также будет способствовать созданию электролизеров большой мощности.

Рассмотренные варианты катодных блоков для алюминиевых электролизеров, основные проблемы, возникающие при их эксплуатации, а также методы исследования износостойкости образцов различных материалов катода, позволяют сделать вывод о том, что угольные материалы не могут отвечать всем необходимым требованиям. И как было сказано выше, создание смачиваемых алюминием материалов катодных покрытий является наиболее перспективным путем повышения износостойкости катода.

Из существующих материалов, подходящих для создания смачиваемых покрытий катода в электролизере, на практике единственным признанным функциональным компонентом является  $TiB_2$ . Известны различные варианты композиций смачиваемых покрытий на его основе и различные способы их

нанесения. На основании проведенного обзора литературы в отношении композиций и составов, можно сделать следующие рекомендации:

- Перспективными являются композиции состава  $TiB_2$ -наполнитель-связующее. Основными требованиями к  $TiB_2$  являются его количество (не менее 40%) для обеспечения смачиваемости и при использовании порошков диборида, также необходимо учитывать их дисперсность (мелкие фракции (<5 мкм) активно взаимодействуют с кислородом реакционной атмосферы даже при крайне малом его содержании 0,002 ppm).

- Наиболее приемлемым наполнителем является углерод в форме графита, кокса, антрацита или их смесей.

- Для повышения износостойкости, электропроводности и химической стойкости в качестве дополнительных компонентов в составах композиций следует опробовать карбиды металлов, в частности карбид кремния, карбид титана и др. в количестве до 15%.

- Подбору связующего следует уделить особое внимание. Анализ работ показывает, что преимущественно в качестве связующих компонентов используются пеки, смолы, в частности, каменноугольные, фенолоальдегидные и др., вводимые в количестве менее 20%. В основном, это соединения, которые в процессе термолиза дают большой коксовый остаток. Для получения самотвердеющих композиций используются также эпоксидные смолы или смеси эпоксидных смол с пеками и другими смолами. Наряду с указанными выше существует также широкий спектр неорганических вяжущих, в частности водорастворимых, применение которых является удобным также с технологической точки зрения.

- В отношении технологий получения смачиваемых покрытий более перспективным представляется нанесение самозатвердевающих композиций состава  $TiB_2$ -наполнитель-связующее слоями толщиной до 5 мм, распределяемых по поверхности катода шпателем или кистью. Ровное покрытие (толщиной до 10мм) можно получать также способом налива, с последующим разравниванием. Такие покрытия по своим показателям не уступают горячепрессованным. В композициях таких паст содержание диборида титана может составлять 50-80% без потери смачиваемости покрытия расплавом алюминия. Учитывая особенности износа катода, в частности W-образный износ, характерный для современных высокоамперных электролизеров, составы целесообразно наносить на наиболее уязвимые участки, то есть на периферийную часть катодного блока, что способствует снижению затрат по нанесению покрытия.

Модернизированный электролизер Эру-Холла с покрытием на основе  $TiB_2$  может иметь выход по току на 1-2% выше, чем у рядового электролизера за счет подавления силы Лоренца. Электропроводное, смачиваемое покрытие позволяет снизить падение напряжения в катоде на 10-20 мВ за счет равномерного токораспределения по блумсам. Использование покрытий на основе диборида титана также положительно

									Лист	
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	БР – 15.03.03 ПЗ					30

влияет на МГД-стабильность электролизера, что в свою очередь позволяет уменьшить МПР.

В ходе данной работы были разработаны составы защитных покрытий, основное их отличие от предварительных исследований заключается в том, что был оптимизирован гранулометрический состав исходных компонентов за счет введения в состав углеродных наполнителей ГП (графитовый порошок) и МХНУ (масса холодноабивнаянизкоусадочная). Были исследованы физико – механические свойства, в том числе прочность адгезии и трещиностойкость при термоударе. Так же были созданы и подготовлены образцы для промышленных испытаний и переданы на ООО «РУСАЛ-ИТЦ»

Таким образом, в ходе выполнения данной работы были получены следующие результаты:

1. Проведен обзор литературных данных по основным процессам, приводящим к износу катодных блоков современных алюминиевых электролизеров и способам их защиты.

2. Проанализированы методы испытаний на адгезию и трещиностойкость покрытий.

3. Разработаны составы и получены образцы защитных покрытий на основе диборида титана с углеродными наполнителями двух составов (% масс.):  $80\text{TiB}_2+80\text{ГП}$  и  $80\text{TiB}_2+20\text{МХУ}$ .

4. Исследованы микроструктура и основные физико-механические свойства защитных покрытий, в том числе, прочность адгезии и трещиностойкость при термоударе.

5. Подготовлены образцы для промышленных испытаний на ООО «РУСАЛ-ИТЦ».

					<b>БР – 15.03.03 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		31

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Минцис М.Я. Электрометаллургия алюминия / М.Я. Минцис, П.В. Поляков, Г.А. Сиразутдинов // Новосибирск: Наука. - 2001.–С.386.
2. Sorlie M. Cathodes in aluminium electrolysis / M. Sorlie, H. Oye // Dusseldorf, Germany: Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH.- 2010.–Р.662.
3. 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.
4. Utigard T. Marangoni flow in the Hall-Heroult cell // T. Utigard, J.M. Toguri / Light Metals.- TMS The Minerals, Metals & Materials Society.-1991.- P. 273–281.
5. Al-Jallaf M Effect of TiB<sub>2</sub> granule addition on cathode wear and metal quality // M.M. Al-Jallaf<sup>1</sup>, M. Hyland, B. Welch, A. Al Zarouni, F. Abdullah / Light Metals.- TMS The Minerals, Metals & Materials Society.-2011.- P. 745-750.
6. Ostrem O. Cathode wear in Hall Héroult cells / O. Ostrem // Ph.D. thesis, NTNU.-2012
7. Чанг Х. Материалы, используемые в производстве алюминия методом Эру-Холла / Х. Чанг, В. деНора, Дж. А. Секхар // Красноярск: пер. с англ. П. Полякова. Краснояр. гос. ун-т. - 1998.–С.154.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. Методы испытаний на адгезию. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.chemicalnow.ru/chemies-5743-1.html>
12. ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624:2002) Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва. – Введ. 01.08.2014 - Москва: Стандартинформ, 2014. – 10 с.
13. Определение трещиностойкости. [Электронный ресурс] – Режим доступа: [https://studme.org/73680/tehnika/opredelenie\\_treschinostoykosti](https://studme.org/73680/tehnika/opredelenie_treschinostoykosti)
14. ГОСТ Р ИСО 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.

					<b>БР – 15.03.03 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		32



15. 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.

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

17. ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). - Введ. 13.12.2011. – Москва.2011. – 10 с.

18. Универсальная испытательная машина Instron 3369. [Электронный ресурс] – Режим доступа: [https://www.labsys.si/uploads/tx\\_seznamizdelkov/3360\\_Series.pdf](https://www.labsys.si/uploads/tx_seznamizdelkov/3360_Series.pdf)

19. Испытательный пресс ИП – 100. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://rscim.ru/produkcija/ispitatelnie-pressi/mashiny-dlia-ispytaniia-na-szhatie-tipa-ip-1/ip-100>

20. ГОСТ 2999-75 Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу (с Изменениями № 1, 2). – Введ. 1976-07-01. – Москва :Стандартинформ, 1987. – 16 с.

21. Юрков, А. Л. Проблема материаловедения углеродных подовых блоков для алюминиевых электролизеров / А. Л. Юрков // Рос.хим. Ж. – 2006. – Т.50(1). – С. 35 – 42.

					<b>БР – 15.03.03 ПЗ</b>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		33

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ПРИКЛАДНАЯ МЕХАНИКА

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой



подпись

А.Е.Митяев

«13» ~~сентября~~ 2018 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

15.03.03 Прикладная механика

Определение трещиностойкости и прочности адгезии защитных покрытий  
на основе диборида титана

Руководитель



подпись, дата

доцент, к.т.н.  
должность, ученая степень

Е.Н. Федорова

Выпускник



подпись, дата

Д.Д. Дуйнов

Нормоконтролер



подпись, дата

Е.Н. Федорова  
инициалы, фамилия

Красноярск 2018