

УДК 620.1:662.66:621.3.035.2

Проблемы материаловедения углеродных подовых блоков для алюминиевых электролизеров

А. Л. Юрков

АНДРЕЙ ЛЬВОВИЧ ЮРКОВ — кандидат технических наук, менеджер ООО «РУСИНЖИНИРИНГ». Область научных интересов: материаловедение углеродных и огнеупорных материалов.

105005 Москва, ул. Радио, д. 24/1, ООО «Русинжиниринг», тел.(495)258-41-20, факс(495)258-41-30, E-mail andrey.yurkov@rusal.ru

Материаловедение в России стоит перед необходимостью разработки в течение ближайших 10 лет комплекса оптимальных требований к механическим свойствам и структуре углеродного материала подовых блоков (ПД). Актуальной задачей является также изучение механизма и динамики разрушения материала при взаимодействии углеграфитовых и графитовых материалов с электролитом и алюминием.

Задачи первого уровня:

- получение надежных данных о кинетике течения электролита по проницаемым порам и кинетике интеркаляции натрия в материал углеграфитовых блоков, создание научных основ конструирования углеродных катодных материалов с повышенной стойкостью к фильтрации фтористых солей и диффузии натрия;

- разработка комплекса испытаний, моделирующих натриевое расширение в период пуска электролитической ванны, с учетом кинетики процессов пропитки, интеркаляции и динамики изменения линейных размеров;

- моделирование деформаций и напряжений подовых блоков при обжиге, пуске и эксплуатации ванн. Разработка оптимального комплекса термомеханических характеристик подовых блоков с учетом оценки критических напряжений старта и распространения трещин.

Задачи второго уровня:

- установление механизма эрозионного и абразивного износа материалов подовых блоков в электролитических ваннах;

- установление механизма образования карбида алюминия в порах подовых блоков;

- создание барьерных слоев в подовых блоках с повышенной стойкостью к растрескиванию, износу и разрушению при повышенных плотностях тока;

- установление механизма графитации в материалах подовых блоков в процессе службы.

Подина электролизера является не только дном ванны, в которой находится расплав алюминия и электролита, но также и катодом. Верхний слой подины выполняется из подовых углеродных блоков. Сплошные блоки имеют длину от 3 до 3,7 м. Ширина блока может меняться от 30 до 70 см, высота от 40 до 55 см.

Не будет преувеличением сказать, что подовые блоки являются самым важным элементом конструкции катода электролизера, определяющим срок его службы. Наличие одной скрытой трещины, которая раскрывается в пусковой период, может привести к

выходу из строя всего электролизера на первом году службы. С другой стороны, срок службы идеального электролизера рассчитывают по скорости износа подины. Именно поэтому качеству подовых блоков уделяется особое внимание.

С точки зрения материаловедения практически все сказанное о подовых блоках относится и к подовой массе, особенно в части взаимодействия с электролитом [1]. Специфических материаловедческих вопросов в применении подовой массы нет — это углеродистый материал, который после обжига должен приближаться по свойствам к материалу подового блока.

Основные характеристики подовых блоков

Удельное электросопротивление ($V_{\text{ЭС}}$), натриевое расширение или тест Раппорта являются важнейшими характеристиками подовых блоков. В табл. 1 приведены характеристики типичных подовых блоков. Величина электросопротивления материала подового блока является функцией температуры (табл. 2) и изменяется во времени в процессе прохождения электролиза (табл. 3) [2–4].

Величина падения напряжения в подовом блоке связана с электросопротивлением и плотностью тока соотношением [5]:

$$\Delta U = R \cdot I(2,5 + 0,92 \cdot H - 1,1 \cdot h + 132/b) \quad (1)$$

где R — удельное электросопротивление блока, Ом · см; I — плотность тока, А/см²; H — высота блока, см; b , h — ширина и высота паза, см.

В табл. 3 приводятся данные по электросопротивлению материала подовых блоков в зависимости от времени для типичных блоков с размерами: $H = 40$ см, $h = 14,5$ см, $b = 27,5$ см и плотностью тока $I = 0,69$ А/см². Для блока с содержанием графита 30% электросопротивление 35–40 мкОм · см соответствует расходу электроэнергии 230–262 кВт · ч/т; электросопротивление 20 мкОм · см (типичное для блоков со 100% графита) соответствует расходу электроэнергии 130 кВт · ч/т; электросопротивление 10 мкОм · см (для графитированных блоков) соответствует расходу электроэнергии 65 кВт · ч на 1 т алюминия.

Электросопротивление измеряют зондами на блоках по ГОСТ 23776-79 [6], или на вырезанных образцах, затем определяя на них плотность, пористость, прочность и пр. По международному стандарту ISO 11713-2000 [7] измерение $V_{\text{ЭС}}$ производится на образцах, вырезанных параллельно и перпендикулярно направлению прессования. На многих заводах УЭС определяют зондом в трех точках по длине блока, что

Таблица 1

Свойства типичных подовых блоков ведущих производителей

I — газокальцинированный + 30% графита; II — электрокальцинированный + 30% графита; III — электрокальцинированный + 50% графита; ГБ — графитированный блок

Характеристика	Термоантрацит			100% графит	ГБ	ГБ с пропиткой
	I	II	III			
Плотность истинная, г/см ³	1,94—1,97	1,94—2	2,01—2,03	2,09—2,16	2,21—2,24	2,19—2,24
Плотность кажущаяся, г/см ³	1,59—1,62	1,54—1,63	1,56—1,63	1,59—1,64	1,62—1,63	1,72—1,73
Пористость открытая, %	14—19	15—19	16—20	18—22	21—23	13—17
Пористость общая, %	18—22	20—23	20—23	24—25	26—28	20—22
УЭС* при 20 °С, мкОм · м, не более	56/43	30/40	25/32	18/25	11/13	10/12,5
УЭС* при 1000 °С, мкОм · м, не более	—	22/30	18/26	16/20	10/12	10/12
Теплопроводность* при 20 °С, Вт/(м · К), не менее	8/6	14/10	19/14	30/22	125/100	125/100
Теплопроводность* при 1000 °С, Вт/(м · К), не менее	—	13/12	14/13	22/18	50/40	50/40
Предел прочности при сжатии*, МПа	24/22	28/28	27/27	26/25	20/26	30/35
Предел прочности при изгибе*, МПа, не менее	9/6	12/9	12/9	12/9	13/10	17/14
Модуль упругости*, ГПа, не более	11/8	10/7	9/7	8/6	7/5	9,5/8
Удлинение при электролизе (тест Раппорта), %, не более	0,7—0,9	0,4	0,35	0,25	0,1	0,1
ТКЛР*, 10 ⁻⁶ К ⁻¹ , (20—520 °С), не более	2,1/2,8	2,9/3,5	3/3,5	2,9/3,4	2,9/3	2,9/3,4
Зольность, %, не более	3	2	1,6	1,2	0,9	0,8

* В направлении прессования/перпендикулярно направлению прессования

Таблица 2

Зависимость электросопротивления (УЭС) и теплопроводности (λ) материала подовых блоков от температуры [3, 4]

Материал, характеристика	Температура					
	0	200	400	600	800	1000
Термоантрацит + 30% графита						
УЭС, мкОм · м	43	41	39	37	36	36
λ, Вт/(м · К)	6	7	8	8	8	8
100% графит						
УЭС, мкОм · м	20	18	18	18	18	18
λ, Вт/(м · К)	30	29	27	24	23	22
Графитированный блок						
УЭС, мкОм · м	10	10	10	10	10	10
λ, Вт/(м · К)	125	90	75	60	55	50

Таблица 3

Зависимость электросопротивления (мкОм · м) материалов подовых блоков от времени электролиза [2]

Материал	Время, мин						
	0	20	40	60	80	100	120
Термоантрацит + 30% графита	35	31	27	25	25	25	25
100% графит	22	20	19	18	18	18	18
Графитированный блок	10	10	10	10	10	10	10

не исключает измерения электросопротивления на образцах из определенного количества блоков в партии.

Натриевое расширение или тест Раппопорта — это метод определения линейного расширения материала подового блока в результате внедрения атомов натрия в решетку углеродного материала при электролизе (рис. 1). Натриевое расширение — это феноменологическая величина, которая является сравнительной характеристикой и отправной точкой для инженерных расчетов. Тест на натриевое расширение длится 1,5 часа, за это время фтористые соли полностью пропитывают небольшой образец, при этом, вероятно, интеркаляция (внедрение) натрия также завершается и во всем объеме образца (поскольку изменение линейных размеров прекращается). В реальных условиях время достижения фтористых солей нижнего края подового блока по капиллярным проницаемым порам составляет от 1—2 недель до 1 месяца. Хотя интеркаляция натрия вызывает натриевое расширение, надежных научных данных о кинетике внедрения натрия в решетку углерода нет.

На сегодняшний день известно, что натриевое расширение может достигать 1% для аморфных углеродных блоков и блоков с содержанием графита 30%, что составляет для 3-метрового блока 3 см. При расширении могут возникать несбалансированные напряжения и микрорастрескивания, а также изгиб блока. Все это может привести к образованию трещин, по которым криолит, а затем и алюминий проникают в подину.

Существуют два основных способа определения натриевого расширения: один предложен в 30-х годах в России и проводится по ТУ1913-109-021-2003 [6], другой разработан в конце XX века на Западе и существует в двух разновидностях — без приложения давления и с приложением давления, соответственно части 1 и 2 стандарта ISO/WD 15379-1,2 [7, 8]. В обоих вариантах образец подового блока, помещенный в тигель, ставят в печь с электролитом и алюминием и подают на образец отрицательный потенциал для прохождения электролиза. Испытуемый образец в ячейке служит катодом. В более раннем варианте с момента начала электролиза фиксируется изменение линейных размеров. Отличие состоит в схемах фиксации стерж-

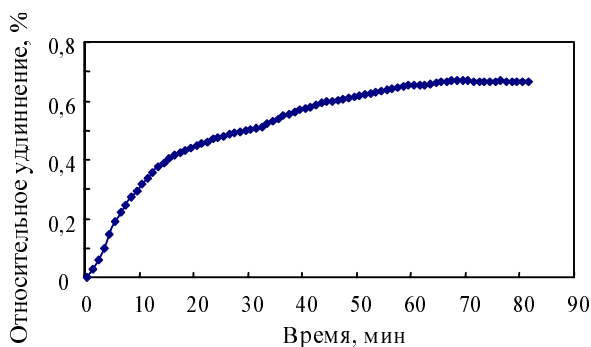


Рис. 1. Динамика изменения относительного удлинения материала подового блока с 30% графита при электролизе (тест Раппопорта). Криолитовое отношение — 4

ней, передающих изменение линейных размеров. В более позднем варианте [8] измерение натриевого расширения производится в условиях напряжения сжатия, что также моделирует поведение блока в условиях эксплуатации. Отличия в результатах измерений по разным вариантам существенны (до 0,3%), корреляции между тестами без приложения давления [6, 7] не существует, в среднем отличие между тестом без приложения давления [7] и тестом с приложением давления [8] составляет 0,1—0,15%.

Механические характеристики материала подовых блоков включают определение модуля упругости, прочности при сжатии и изгибе и регламентируются рядом нормативных документов [12—16]. По ГОСТ прочность при сжатии и изгибе определяется только параллельно направлению прессования, по западным стандартам предусматривается измерение параллельно и перпендикулярно направлению прессования.

Определение модуля упругости резонансным ультразвуковым методом производится в направлении прессования по ТУ1913-109-021-2003 и по стандарту DIN 51915-97 [17]. Общеизвестно, что значения статического модуля упругости (при механической нагрузке) ниже значений динамического модуля упругости, определенных резонансным ультразвуковым методом.

Многие фирмы при изготовлении подовых блоков идут на намеренное уменьшение прочности при сжатии и изгибе, а также модуля упругости из опасений перекаливания материала блоков, что повышает вероятность растрескивания. С точки зрения термостойкости модуль упругости материала должен быть небольшим, как и коэффициент термического расширения, а теплопроводность — максимальной.

На сегодняшний день при производстве подовых блоков регламентируется большое количество механических характеристик, значения которых подобраны эмпирически. В связи с тем, что не определены критические механические напряжения для зарождения и последующего распространения трещины, производители при изготовлении подовых блоков поддерживают значение модуля упругости в 5—10 раз меньше, чем максимальное значение по спецификации. Вероятно, в будущем целесообразно будет ввести характеристику стойкости к растрескиванию — коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} . Для научных целей важно определять энергию зарождения и распространения трещины, а для прогнозирования срока службы — исследовать кинетику медленного роста трещин.

Теплопроводность углеграфитовых материалов, хотя и не прямо пропорционально, но коррелирует с электропроводностью, которая является приоритетной характеристикой. Высокую теплопроводность подового блока при конструировании электролитической ванны можно скомпенсировать малой теплопроводностью теплоизоляции. Определение теплопроводности проводят по ТУ1913-109-021-2003 в направлении прессования или по международному стандарту ISO 12987-2003 [19] в двух взаимно-перпендикулярных направлениях. Методы определения теплопроводности — динамические, поскольку значение теплопроводности велико, и измерить его стационарным методом весьма нелегко.

Определение коэффициента термического расширения проводят по ТУ1913-109-021-2003 в направлении прессования и по стандарту DIN 51909-98 [18] в направлении прессования и перпендикулярно к нему.

Пористость материала должна быть минимальной, распределение пор по размерам — возможно более однородным, с минимальной долей открытой пористой пористости, которую определяют по величине газопроницаемости. Эти требования диктуются необходимостью минимизировать проникновение расплава электролита внутрь материала подового блока и далее в подину. По данным исследований аварийных электролизеров на Красноярском алюминиевом заводе [9], преждевременный выход электролизеров из строя обусловлен большим количеством крупных пор и пустот в материале подовой массы, что способствует интенсивному проникновению расплава электролита в подину в области периферийного шва.

В лучших образцах подовых блоков пористость имеет одномодальное распределение, хотя на многих заводах производятся блоки с бимодальным и просто хаотическим распределением пор размером от 5 до 100 мкм (рис. 2). Считается, что в углеродных материалах наличие пор размером 1–10 мкм обусловлено

самой природой углеграфитовых материалов. Появление пор размером 15–100 мкм связано с уровнем технологии. Высокая газопроницаемость соответствует материалу с хаотическим распределением пор, поскольку поры большого диаметра вносят основной вклад в величину газопроницаемости. На блоках разных производителей открытая и общая пористость могут быть одинаковы, а значение газопроницаемости отличаться в десять и более раз. В перспективе представляется разумным ограничить размер пор в материале углеграфитовых подовых блоков до 10–15 мкм, а значение газопроницаемости — 0,3–0,4 мкм².

Кажущаяся плотность показывает степень уплотнения материала и при заданной пористости косвенно указывает на содержание графита в материале, истинная плотность характеризует степень проковки антрацита и степень перерождения структуры графита. По этому параметру многие ведущие производители выбраковывают блоки после прессования и обжига, не дожидаясь механической обработки и отбора проб перед сдачей блоков на склад готовой продукции.

Определение истинной плотности проводят по стандартам [21–22], кажущейся плотности и пористости — по ТУ 1913-109-021-2003 и стандартам [22–25].

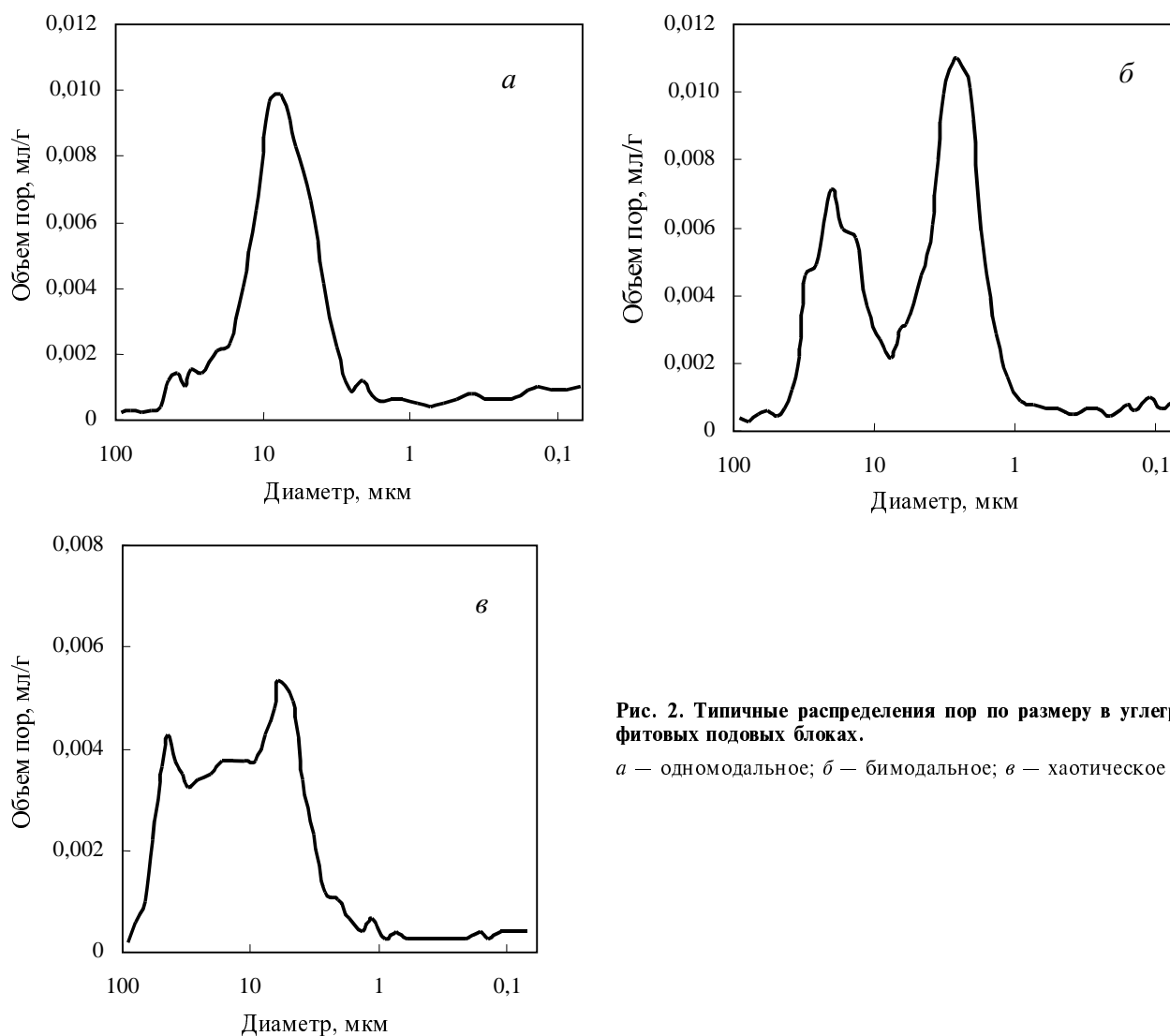


Рис. 2. Типичные распределения пор по размеру в углеграфитовых подовых блоках.

а — одномодальное; б — бимодальное; в — хаотическое

Газопроницаемость и распределение пор по размерам определяют методом ртутной порометрии.

Зольность указывает на количество неорганических примесей в углеродном материале (в основном это оксиды натрия, калия, кальция и железа), которые влияют на электросопротивление и теплопроводность. Зольность подовых и боковых блоков определяют по ТУ1913-109-021-2003 и стандартам [20, 26].

Метод определения растрескивания образцов подовых блоков в парах натрия разработан в норвежской лаборатории «SINTEF». Метод заключается в вакуумировании и последующем заполнении аргоном сосуда с исследуемыми образцами и металлическим натрием. Сосуд размещают в печи таким образом, что образцы отделены от ванночки с расплавом натрия прокладкой. Температуру поднимают до 800 °С, при этом давление паров натрия составляет около 70 кПа, образцы выдерживают в течение 4 часов с последующим охлаждением. Анализ заключается в визуальном осмотре и определении количества и величины появившихся в образцах трещин.

В связи с переходом на полуграфитовые и графитированные блоки актуальными стали тесты на износостойкость. Твердость графита значительно ниже, чем у антрацита, и износ подовых блоков с повышенным содержанием графита в результате абразивного и эрозийного воздействия взвешенных в криолите частиц глинозема больше, чем износ подовых блоков с небольшим содержанием графита. Тесты, моделирующие поведение углеграфитовых подовых блоков при электрохимической эрозии, находятся в стадии разработки.

Дефекты подовых блоков

Очень важным при длительной эксплуатации подовых блоков является отсутствие макродефектов (трещин, внутренних полостей, неоднородностей и включений). Поскольку размеры блоков велики, возникновение в процессе формования или обжига подовых дефектов, к сожалению, не редкость. Есть немало предложений применять методы неразрушающего контроля для проверки наличия макродефектов: ультразвуковую диагностику, метод электроимпульсного резонанса, рентгеновское облучение и даже компьютерную томографию. На практике эти методы оказываются либо неэффективными, либо чересчур дорогими и сложными в аппаратном оформлении. Иногда применяют самый дешевый способ неразрушающего контроля — ударяют молотком по блоку и по звучанию определяют возможное наличие крупногабаритных дефектов. Если эти действия выполняет квалифицированный рабочий, то эффективность выбраковки блоков с дефектами высока.

Западные компании делают упор не на обнаружение дефектов, а на контроль за соблюдением технологии изготовления: гомогенным смешиванием шихты, подбором однородной микроструктуры, качественным обжигом и постоянным контролем параметров процесса.

Наиболее опасными технологическими дефектами подовых блоков являются:

— концентраторы напряжений для дальнейшего роста трещин — это трещины, не выходящие на по-

верхность, и внутренние полости, которые заполняются электролитом;

— тонкие трещины, выходящие на поверхность блоков, которые нелегко определить визуально;

— участки рыхлот и непромесов, в которых значительная пористость может превышать нормативное в 1,5—2 раза, а размер пор доходить до миллиметров;

— инородные включения. Особенно опасны включения кальцита, попадающего в шихту из-за некачественного обогащения антрацита. Кальцитовое включение разведается электролитом очень быстро. На его месте образуется полость неправильной формы, которая заполняется электролитом, металлом. В течение некоторого времени в таких местах блоков образуются каверны. Металлические включения также нежелательны.

Нежелательными, но менее опасными технологическими дефектами подовых блоков являются:

— сколы ребер и граней, отклонения от плоскопараллельности и перпендикулярности граней и ребер блоков из-за некачественной механической обработки;

— крупные включения антрацита, графита, зеленых и обожженных возвратов производства подовых блоков, возникающие при некачественном дроблении и расसेве.

Взаимодействие подовых блоков с блюмсами, кожухом и электролитом

Считается, что основным механизмом попадания фтористых солей натрия в огнеупорный слой футеровки электролизеров является капиллярное течение криолита по проницаемым порам подовых углеродных блоков и межблочных, периферийных швов.

Открытая пористость подовых углеродных блоков составляет 14—22% (графитовых — до 28%), величина газопроницаемости материала 0,15—0,65 мкм². Проницаемость 0,4 мкм² соответствует скорости проникновения 3,2 см/ч для жидкости с вязкостью 0,1 Па·сек [3]. На практике расплав фтористых солей достигает нижней поверхности катодного блока за 1—2 недели. Вероятно, если не образуется барьер для дальнейшего проникновения расплавленных солей вглубь футеровки, имеет место постоянная подпитка расплава к огнеупорному слою через материал подового блока.

В период пуска электролизеров расходные нормы на насыщение фтористыми солями подины электролизера площадью 20—30 м² составляют до 15 т. Предполагается, что натрий, образующийся на поверхности углерода подового блока, диффундирует в решетку углеродного материала и способен к перемещению по сечению катодного блока в направлении блюмса и огнеупора.

Начальная реакция, приводящая к диффузии натрия в материал углеродного подового блока имеет вид:



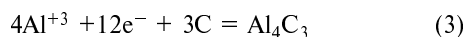
Основным механизмом внедрения и дальнейшего перемещения натрия через материал подового блока считается диффузия по углеродной решетке [27, 28],

хотя описан и механизм переноса натрия в виде пара [29]. Самая высокая скорость внедрения натрия и степень насыщения натрием углеродного материала наблюдается у блоков из газокальцинированного графита с добавками графита, самая низкая — у графитированных подовых блоков. В литературе [30, 31] приводятся следующие значения коэффициента диффузии натрия в материале подового блока с 30% графита: $4 \cdot 10^{-8}$ м²/сек для первых трех дней после пуска и $5 \cdot 10^{-9}$ м²/сек спустя три дня после пуска. Диффузия натрия по решетке углерода после периода насыщения носит, по-видимому, установившийся характер (однако четких данных об этом нет), и может прекратиться при формировании барьера и выравнивании концентрации натрия сверху и снизу блока (а может и не прекратиться, поскольку этот процесс активируется электрическим током). До формирования барьера расплав при постоянном увеличении концентрации натрия должен застывать. Скорость проникновения натрия в углеродный материал также сильно зависит от криолитового отношения и плотности тока.

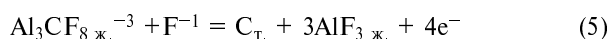
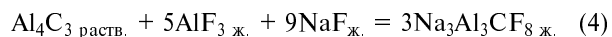
Реакция (2) может происходить не только на поверхности, но и внутри подового блока. Помимо реакции (2) термодинамически вероятно протекание большого количества реакций на внутренней поверхности пор с образованием алюминатов натрия, карбида алюминия, нитрида алюминия, цианида натрия [3].

Эрозионно-химический механизм износа подовых блоков

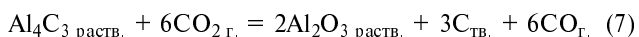
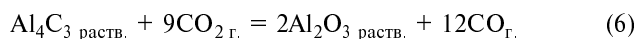
Химическое взаимодействие углеграфитовых материалов с расплавом криолита и алюминием состоит из реакции (3) образования карбида алюминия, которая термодинамически возможна во всем интервале температур [3].



Само по себе образование карбида алюминия не приводит к разрушению материала. На поверхности подины образуется желтоватая пленка карбида алюминия, которая со временем достигает определенной толщины и начинает действовать, как барьер. Растворимость карбида алюминия в алюминии на несколько порядков ниже, чем в электролите [3]. Карбид алюминия способен к взаимодействию с фтористыми солями:

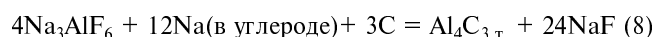


Карбид алюминия способен к взаимодействию с анодными газами, например CO_2 .



Пленка криолита и глинозем действуют совместно и удаляют защитный слой карбида алюминия. Проходит своеобразная цепная реакция, причем продукты реакции отводятся от зоны реакции за счет циркуляции электролита и алюминия в ванне.

Согласно последним исследованиям [32] образование карбида алюминия по реакции (3) можно представить следующим образом:



Реакция может происходить и на внутренней поверхности пор внутри материала подового блока. Эта реакция идет с увеличением объема, поэтому возможно не просто заполнение пор карбидом алюминия, но и растрескивание материала из-за механических напряжений. В работе [32] показано, что чем ниже степень графитации, тем вероятнее прохождение реакции (8). В лабораторных условиях износ был больше на антрацитовых образцах. То есть механизм разрушения поверхности подовых блоков из-за механических напряжений вследствие образования карбида алюминия в порах вполне реален. Согласно этому механизму подовые блоки с большим содержанием антрацита должны быть больше подвержены износу. Однако в реальных условиях этот механизм не является доминирующим, поскольку скорость эрозии у графитированных подовых блоков выше, чем у блоков с большим содержанием антрацита.

Комбинированный эрозионно-химический механизм износа учитывает эрозионное воздействие, которое усиливает износ углеродных боковых блоков. При замене антрацитовых подовых блоков на блоки с высоким содержанием графита и графитированные наблюдается повышенный износ подовых блоков. Твердость графита существенно ниже, чем у антрацита. Однако износ при эксплуатации в электролизере блоков из 100% графита и графитированных блоков больше износа антрацитовых блоков и коррелирует с твердостью материала подовых блоков.

В результате обычных химических реакций и абразивного воздействия в электролизерах AP-18 (180 кА) износ катода в течение первых четырех лет составляет 1,2—1,8 см в год. Таким образом, расчетный срок службы катода составляет около 10 лет. Проблема износа серьезно встает в электролизерах с плохо скомпенсированными магнитными полями (обычно в местах вблизи углов и торцов), где скорость циркуляции максимальна. В таких электролизерах вблизи стояков износ катода из графитовых блоков может составлять 2—3 см в год [33]. Все это приводит к тому, что срок службы электролизеров с графитовыми подовыми блоками на 15—20% меньше, чем с антрацитовыми блоками с добавками графита. Проблема настолько серьезна, что начались специальные исследования по повышению стойкости к износу графитированных подовых блоков. Одно направление предусматривает создание в процессе графитации градиентной структуры подового блока с переменным электропротивлением по длине [34]. Известно, что профиль износа блоков по длине имеет характерную W-образную форму, наибольший износ наблюдается в местах максимальной скорости движения металла. По замыслу авторов именно в этих местах надо задавать большее электропротивление блоков, чтобы уменьшить ток по периферии ванны. Другой подход состоит в дополнительной пропитке пеком с последующим обжигом, что в настоящее время уже используется, и в пропитке заготовок фенолформальдегидной смолой с добавками оксидов титана или циркония [35]. Во время графитации оксиды взаимодействуют с углеродом с образованием карбидов титана и циркония, что увеличивает твердость и износостойкость.

Таблица 4

Актуальные проблемы в материаловедении углеродных подовых блоков

Научная проблема	Следствие	Практическая проблема	Обоснование необходимости решения проблемы	Темы актуальных исследований
Отсутствие четких сведений о пористой структуре ПБ	Нет надежных лабораторных данных о кинетике пропитки материала ПБ электролитом в изотермическом и неизотермическом режимах	Отсутствуют данные о скорости пропитки ПБ электролитом в электролитических ваннах	Знание закономерностей кинетики пропитки в зависимости от пористой структуры позволит создавать структуры с минимальным течением электролита и в идеале — прекратить это течение за счет создания тупиковой пористости	Создание научных основ конструирования углеродных катодных материалов с повышенной стойкостью к фильтрации фтористых солей и диффузии натрия
Не существует надежных данных о природе, механизме, кинетике, векторе интеркаляции натрия в материал ПБ	При тесте Раппопорта измеряют увеличение линейного размера цилиндрического образца под воздействием натриевых солей без учета кинетических факторов	На основании теста Раппопорта невозможно что-либо сказать о росте микро- и макро напряжений в ПБ (мы и не знаем критических напряжений)	Знание кинетики пропитки образца и кинетики расширения; скоростей интеркаляции натрия в различные фазы материала позволит точнее прогнозировать срок службы ПБ и избежать возможных аварийных ситуаций	Изучение кинетических закономерностей процесса интеркаляции натрия в материал ПБ
Отсутствие знаний о критических напряжениях образования трещины, ее распространения, медленного роста трещин (термо-, электро-, химически активированного)	Повышение температуры эксплуатации ПБ на 50 °С (или локальный перегрев) является критичным для распространения трещины; ее медленного роста; раскрытия и распространения трещины в условиях неравновесного НДС	При эксплуатации ПБ находится в заведомо неравновесном НДС. Повышение температуры эксплуатации ПБ на 50 °С не должно быть критическим с позиций механики разрушения материала	Причина выхода электролизеров из строя заключается не в износе подины, срок службы которой составляет 10—12 лет. Основные причины — это трещины в блоках и по перевязке в результате не скомпенсированных механических напряжений в ПБ	Создание научных основ конструирования углеродных катодных (и анодных) материалов с повышенной стойкостью к трещинообразованию, износу и разрушению при повышенных плотностях тока
Отсутствие знаний об износе блоков со 100% графита и графитированных ПБ в результате электро-, химико-, абразивных воздействий	Нет сведений об оптимальных структуре и механических характеристиках графитированных блоков (и блоков со 100% графита)		Отсутствие знаний о структуре и механизме разрушения графитированных блоков	Оптимизация структуры графитированных ПБ с целью улучшения механических характеристик
Увеличение теплопроводности и электропроводности материала ПБ в результате пропитки солями натрия и графитации в процессе эксплуатации	Увеличение объема пор в материале (которые заполняются фтористыми солями), образование трещин и разрушение мостиков кокса связки	Графитация 100% антрацитового блока за 1 год работы достигает уровня нового блока с 25% графита. После 2 лет работы скорость графитации стабилизируется или уменьшается	Изучение детального механизма графитации позволит выработать рекомендации для замедления процесса разрушения материала	Исследование механизма графитации

Изменение свойств углеграфитовых материалов в процессе службы

Помимо пропитки углеродных подовых боков солями натрия и внедрения натрия в решетку углерода, при эксплуатации происходит графитация аморфного углеродного материала. Эти процессы сопровождаются увеличением теплопроводности и электропроводности материала.

Детальный механизм графитации не ясен. По данным [30], антрацитовый блок после 1 года работы достигает того же уровня графитации, как и новый блок, содержащий 25% графита. После 2 лет работы степень графитации антрацита стабилизируется [32] или продолжает уменьшаться, но с меньшей скоростью [33]. Плотность графита выше, чем у антрацита. Поэтому процесс графитации антрацита сопровождается увеличением объема пор в материале и заполне-

нием пор фтористыми солями. Также этот процесс может сопровождаться образованием трещин и разрушением мостиков кокса связи.

Есть точка зрения [3, 34], что само по себе действие натрия не способно каталитически графитировать углерод при температурах ниже 1000 °С, образование графита идет через стадию карбидообразования с последующим разложением карбидов.

Антрацитовый блок после нескольких лет работы приобретает электросопротивление, равное или меньшее, чем у исходного блока с добавками 30–50% графита, но значение сопротивления никогда не будет таким малым, как у графитированного блока [3, 34]. Согласно лабораторным экспериментам, электросопротивление антрацитовых блоков с добавками графита снижается намного быстрее, чем у блоков со 100% графита; снижения же электросопротивления графитированных блоков не происходит [2].

Теплопроводность графита уменьшается с увеличением температуры значительно, тогда как у аморфного материала зависимость теплопроводности от температуры слабая [2, 3]. Графитация блоков в процессе службы приводит к увеличению теплопроводности. Показано, что углеродные блоки со сроком службы 2 года и 9 лет имеют одинаковое значение теплопроводности [3]. Высокотемпературная теплопроводность (600–800 °С) удваивается через 150 суток работы по сравнению с первоначальной, а через 1700 суток в 4,5 раза выше первоначальной.

В табл. 4 перечислены актуальные проблемы, стоящие перед материаловедением углеродных подовых блоков и намечены пути их решения, сформулированы ближайшие задачи для исследовательских работ в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ружевская Л.Н. Мат. 2-го совещ. по углеродным материалам, Челябинск, 2003.
2. Allard B., Dreyfus J.M., Lenclud M. Light Metals, 2004, p. 641–645.
3. Сорлье М., Ойя Х. Катоды в алюминиевом электролизе. Пер. с английского П.В. Полякова, Красноярск, 1977, 460 с.
4. Wilkening S. Erzmetall, 1977, v. 30, p. 232.
5. Борисоглебский Ю.В., Галевский Г.В., Кулагин Н.М. и др. Металлургия алюминия. Новосибирск: Наука, 1999, 437 с.
6. ТУ 1913-109-021-2003 Блоки подовые для алюминиевых электролизеров.
7. Стандарт ISO/WD 15379-2. Carbonaceous Materials for the Production of Aluminium — Cathode Block Materials — Part 2: Determination of the Expansion due to the Sodium Penetration without Application of Pressure.
8. Стандарт ISO/WD 15379-1. Carbonaceous Materials for the Production of Aluminium — Cathode Block Materials — Part 1: Determination of the Expansion due to the Sodium Penetration with Application of Pressure.
9. Борисов В.И., Храменко С.А. Сб. Тр. Конф. «Алюминий Сибири-2002», Красноярск, 2002, с. 68–72.
10. ГОСТ 23776-79 Изделия углеродные. Методы измерения удельного электрического сопротивления.
11. Стандарт ISO 11713:2000 Carbonaceous Materials used in the Production of Aluminium — Cathode Blocks and Baked Anodes — Determination of Electrical Resistivity at Ambient Temperature.
12. ГОСТ 23775-79 Изделия углеродные. Методы определения предела прочности на сжатие, изгиб, разрыв (диаметральное сжатие).
13. DIN 51910-1997. Testing of Carbon Materials — Determination of Compressive Strength.
14. DIN 51944-999 Testing of Carbonaceous Materials — Determination of Flexural Strength by Four Point Method.
15. DIN 51902-1997 Testing of Carbonaceous Materials — Determination of Flexural Strength by Three Point Method.
16. ISO 12986-1-2000. Carbonaceous Materials used in the Production of Aluminium — Prebaked Anodes and Cathode Blocks — Part 1: Determination of Bending/shear Strength by a Three-point Method.
17. DIN 51915-1997. Testing of Carbon Materials — Determination of Dynamic Modulus of Elasticity by the Resonance Method.
18. DIN 51909-1998. Testing of Carbon Materials — Determination of Coefficient of Linear Thermal Expansion.
19. ISO 12987-2003. Carbonaceous Materials for the Production of Aluminium — Anodes, Cathodes Blocks, Sidewall Blocks and Baked Ramming Pastes — Determination of the Thermal Conductivity Using a Comparative Method.
20. ГОСТ 22692-78 Материалы углеродистые. Метод определения зольности.
21. ISO 9088-1997 Carbonaceous Materials used for the Production of Aluminium — Cathode Blocks and Prebacked Anodes — Determination of the Density in Xylene by a Pycnometric method.
22. DIN 51913-2001 Testing of Carbonaceous Materials — Determination of Density by Gas Pycnometer (Volumetric) using Helium as a Measuring Gas.
23. ISO 12985-1:2000 Carbonaceous Materials used in the Production of Aluminium — Baked Anodes and Cathode Blocks — Part 1: Determination of Apparent Density using a Dimensions Method.
24. ISO 12985-2:2000 Carbonaceous Materials used in the Production of Aluminium — Baked Anodes and Cathode Blocks — Part 2: Determination of Apparent Density and of Open Porosity using a Hydrostatic Method.
25. DIN 51918-1999 Testing of Carbonaceous Materials — Determination of Bulk Density by Buoyancy Method and the Apparent Porosity by Impregnation with Water.
26. DIN 51903-1981. Testing of Carbon Materials; Determination of Water Content; Solid Matters.
27. Dewing E.W. Trans. Met. Soc. AIME, 1963, v. 227, p. 1328.
28. Krohn C., Sorlie M., Oye H. Light Metals, 1982, p. 311.
29. Dell M.B. J. Metals, 1972, v. 23, № 6, p. 18.
30. Oye H.A., Thonstad J., Dahlqvist K. e. a. Aluminium, 1996, v. 72, p. 918–924.
31. Dewing E.W. Trans. Met. Soc. AIME, 1963, v. 227, p. 1328–1334.
32. Rafieli P., Hiltman F., Hyland M., Welch B. Light Metals, 2001, p. 747–752.
33. Murchi A.A., Chen W., Tremblay M. Ibid., 2003, p. 617–624.
34. Dreyfus J.M., Rivoaland L., Lacroix S. Ibid., 2004, p. 603–608.
35. Wilkening S., Remy P. Ibid., 2004, p. 597–602.