



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **116743** (13) **U**  
(51) МПК  
*C25C 3/08* (2006.01)  
*C25D 3/66* (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

|   |  |
|---|--|
| (21) Номер заявки: <b>u 2016 08886</b>  | (72) Винахідник(и):<br><b>Дев'яткін Сергій Володимирович (UA),<br/>Каптай Дьєрдь (HU),<br/>Богданович Людмила Василівна (UA)</b>   |
| (22) Дата подання заявки: <b>18.08.2016</b>                                   | (73) Власник(и):<br><b>ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ<br/>ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ,<br/>пр. Палладіна, 32/34, м. Київ, 03680 (UA)</b> |
| (24) Дата, з якої є чинними<br>права на корисну<br>модель: <b>12.06.2017</b>  |  |
| (46) Публікація відомостей<br>про видачу патенту: <b>12.06.2017, Бюл.№ 11</b> |  |

**(54) ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ДІБОРИДУ ТИТАНУ ДЛЯ АЛЮМІНІЄВОГО ЕЛЕКТРОЛІЗЕРА**

**(57) Реферат:**

Електроліт для електрохімічного осадження покриття на основі дібориду титану для алюмінієвого електролізера, причому до складу розплаву входять оксиди бору і алюмінію ( $Al_2O_3$  або  $Al_4B_2O_9$ ) та  $CaTiO_3$ .

**UA 116743 U**



Корисна модель належить до області кольорової металургії, зокрема до виробництва алюмінію електролізом кріоліт-глиноземних розплавів в електролізерах, де днище (подина) служить катодом, який виготовляється із вуглеграфітових блоків. Поверхня вуглеграфітових блоків погано змочується розплавленим алюмінієм. Це призводить до значних затрат електроенергії. Введення металевого натрію в вуглеграфітні матеріали приводить до руйнування катодного блока.

Одним із ефективних методів ліквідації вказаних недоліків є одержання захисного покриття на подині електролізера із стійких до розплавів алюмінію та електроліту матеріалів. Перспективним захисним матеріалом є діборид титану. Він стійкий в контакті з розплавленими металами, характеризується високою електропровідністю і добре змочується рідким алюмінієм.

Якщо відразу нанести захисне покриття на вуглеграфітовий блок воно зруйнується за рахунок високих напруг при підігріві до температури електролізу алюмінію - 1000 °С. Тому перспективним є метод нанесення захисного покриття в робочому режимі електролізу. Відомо багато способів та електролітів для одержання захисних покриттів подини алюмінієвого електролізера методом нанесення шару краски або мастики на основі дібориду титану [1].

Запропоновані також способи одержання боридних покриттів на звичайних і "сухих" катодах [2, 3] методом введення до складу електроліту титан- і боровмісних компонентів. Заявлені також способи з пропозиціями синтезувати боридні покриття із боратних розплавів [4, 5] та розплавів фторидів лужних металів, в які додають титан- і боровмісні компоненти у вигляді складних фтористих солей (фторборатів і гексафтортитанатів) [6]. Всі вищеперечислені електроліти-аналоги мають цілий ряд недоліків.

Технологічне використання електроліту [1] є неможливим через високу вартість і складність синтезу боридів металів. Крім того, коефіцієнти термічного розширення відрізняються від відповідних величин для вуглецевих матеріалів, що призводить до розтріскування і відшарування покриття одержаного на поверхні вуглецевих блоків. У випадку використання таких способів [2, 3] шар бориду металу росте зі швидкістю порядку десятих часток міліметра за рік.

Способи осадження покриттів з розплавів [4-6] мають свої недоліки: введення реактивів, що містять кисень, до складу фторидних розплавів робить одержання боридів неможливим, крім того, ці методи осадження покриттів ефективні при використанні металевих основ, а на вуглецевих матеріалах здебільшого одержують карбіди. Всі відомі способи [1-6], що дозволяють здійснити електрохімічне нанесення боридного покриття мають суттєві недоліки: покриття наносять на катодні блоки тільки не в алюмінієвому електролізері до його монтажу і випалу. Після монтажу ванни необхідно додатково покривати міжблочні шви, а також захищати покриття від окислення при подальшому випалу. Економічно і технологічно ціленаправленим є спосіб нанесення покриття в процесі пуску електролізера після його обжигу.

Найбільш подібним по сукупності суттєвих ознак способом нанесення покриття є спосіб [7] покриття подини електролізера, який вибрано за прототип.

Нанесення покриття проводять в період пуску ванни після випалу електролізера із промислового кріоліт-глиноземного електроліту, що містить боровмісні домішки, тугоплавкі метали при відсутності осадження металевого алюмінію, яке забезпечують зміною параметрів способу, таких як тип і концентрація домішок в електроліт, величини щільності струму, кріолітового відношення, температури та часу осадження. Як домішки бору використовують кисневі - і /або фторовмісні солі бору (оксид бору), тетраборати лужних і лужно-земельних металів в кількості 0,5-2 мас % в перерахунку на оксид бору, кисневі - або фторовмісні сполуки з катіонами лужних або лужно-земельних металів в кількості 0,5-4 мас % в перерахунку на оксид металу, осадження проводять при кріолітному співвідношенні 2,3-2,9, щільність струму 0,1-0,9 А/см<sup>2</sup>, температурі 950-970 °С, при осадженні покриття, що змочується, в електроліт вводять додатково бор-, металовмісні компоненти для забезпечення покриття необхідної товщини.

В електроліт (прототип) рекомендують вводити TiO<sub>2</sub> і Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, але при температурах близько 1000 °С оксиди титану взаємодіють з вуглецем з утворенням нерозчинного в розплавленому кріоліті TiO, добавка в розплав В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводить до втрат бору за рахунок обмінної реакції з кріолітом і утворенням газоподібного BF<sub>3</sub>. Ці недоліки ставлять під сумнів використання даного електроліту в промислових умовах.

В нашому випадку введення в розплав заздалегідь синтезованих комплексів оксидів бору і алюмінію (AlBO<sub>3</sub> або Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) знижує до мінімуму вірогідність утворення газоподібного BF<sub>3</sub>, крім того, в електроліт вводиться менше реактивів ніж в прототипі.

Заявлений спосіб нанесення захисного покриття подини алюмінієвого електролізера здійснюється таким чином, що процес проводять в період пуску ванни після випалу.

електролізера із промислового електроліту, змішаного з комплексами оксидів бору і алюмінію ( $\text{AlBO}_3$  або  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ).

Комплекс оксидів титану та кальцію ( $\text{CaTiO}_3$ ), введений в розплавлений кріоліт, забезпечує стабільність концентрацій титану в розплаві.

5 Синтез дібориду титану протікає в одну стадію в системі  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{B}_2\text{O}_9\text{-CaTiO}_3$ . В цій системі при температурі  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , щільності струму  $0.4\text{-}0.5\text{ A/cm}^2$  одержані покриття дібориду титану на вуглецевих матеріалах. Умови осадження покриття діборидом титану були такими, які можуть бути реалізовані при промисловому електролізі. Якісний та кількісний склад покриття відображено в таблиці 1.

10

Таблиця 1

Одержання покриття дібориду титану при температурі  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  на вуглецеві підкладки

| Умови нанесення покриття |   |                                      |                           | Результати якості покриття       |                     |                      |
|--------------------------|---|--------------------------------------|---------------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------|
| № п/п                    | Склад електроліту в (ваг. %) з домішками  | Щільність струму ( $\text{A/cm}^2$ ) | Час електролізу (хвилини) | Вид покриття                     | Вихід по струму (%) | Примітка             |
| 1                        | $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3(10\%) - 94$<br>$\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9\text{-}5$<br>$\text{CaTiO}_3\text{-}1$ | 0.03                                 | 60                        | Немає покриття                   | 0                   |                      |
| 2                        | $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3(10\%) - 94$<br>$\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9\text{-}5$<br>$\text{CaTiO}_3\text{-}1$ | 0.1                                  | 120                       | Покриття $\text{TiB}_2$          | 20                  | Змочується алюмінієм |
| 3                        | $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3(10\%) - 93$<br>$\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9\text{-}5$<br>$\text{CaTiO}_3\text{-}2$ | 0.4                                  | 120                       | Покриття $\text{TiB}_2$          | 30                  |                      |
| 4                        | $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3(10\%) - 93$<br>$\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9\text{-}5$<br>$\text{CaTiO}_3\text{-}2$ | 0.5                                  | 120                       | Покриття $\text{TiB}_2$          | 30                  |                      |
| 5                        | $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3(10\%) - 93$<br>$\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9\text{-}5$<br>$\text{CaTiO}_3\text{-}2$ | 0.6                                  | 120                       | Мікронне покриття $\text{TiB}_2$ | 10                  |                      |

Примітка:

1) аналогічні дані одержані при використанні замість  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  оксидного комплексу  $\text{AlBO}_3$ .  
2) вихід по струму становить 20-30 %, тому що катодний осад добре скріплений з кріолітом. Відмити катодний осад можна тільки в розплаві  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$  при температурі  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , оскільки в воді кріоліт нерозчинений, а в лугах діборид титану розчиняється добре, при відмивці відбуваються втрати катодного осаду.

Із даних таблиці видно, що електролізом в системі  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{B}_2\text{O}_9\text{-CaTiO}_3$  при температурі  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , щільності струму  $0,4\text{-}0,5\text{ A/cm}^2$  були одержані щільні покриття на основі дібориду титану на вуглецевих матеріалах, що добре змочуються рідким алюмінієм.

15 Джерела інформації:

1. Секхар Д.А., де Нора В. Суспензия, углеродсодержащий компонент ячейки, способ нанесения огнеупорного борида, способ защиты углеродсодержащего компонента, масса углеродсодержащего компонента, компонент электрохимической ячейки, способ повышения устойчивости к окислению, ячейка для производства алюминия и использование ячейки //Патент России № 2135643. 27.08.1999.

20

2. Townsend D.W. Supersaturation plating of aluminum wettable cathode coatings during aluminum smelting in drained cathode cells, US patent 5158655, 27.10.1992.

3. Townsend D.W. Supersaturation coating of cathode substrate, US patent 5227045, 13.07.1993.

4. McCawley F.X., Wyche C, Schlain D. Electrodeposition of metallic boride coatings, US patent 3697390, 10.10.1972.

25

5. McCawley F.X., Wyche C, Schlain D. Electrodeposition of metallic boride coatings, US patent 3827954, 6.08.1974.

6. Kellner J.D. Process for electrodepositing titanium diboride from fused salts, US patent 3880729, 29.04.1975.

7. Васильєв С.Ю., Симаков Д.А., Пингин В.В., Абакумов А.М., Алексеева А.М., Иванов В.В., Цирлина Г.А., Хасанова Н.Р., Антипов Е.В. - Способ нанесения смачиваемого покрытия подины алюминиевого электролизера, Патент РФ № 2299278.

5

## ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Електроліт для електрохімічного осадження покриття на основі дібориду титану для алюмінієвого електролізера, який **відрізняється** тим, що до складу розплаву входять оксиди бору і алюмінію ( $Al_2O_3$  або  $Al_4B_2O_9$ ) та  $CaTiO_3$ , при відповідному співвідношенні компонентів, в

10

мас. %:

 $Na_3AlF_6-Al_2O_3(10\%)$ 

93

 $Al_4B_2O_9$ 

5

 $CaTiO_3$ 

2.

---

 Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська
 

---

 Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна
 

---

 ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601
 

---