

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2814568

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Горланов Евгений Сергеевич (RU), Мушихин Евгений Александрович (RU)*

Заявка № 2023112355

Приоритет изобретения 15 мая 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 01 марта 2024 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 15 мая 2043 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов





(51) МПК

C04B 35/532 (2006.01)

C04B 35/56 (2006.01)

C04B 35/58 (2006.01)

C25C 3/08 (2006.01)

C01B 32/921 (2017.01)

C01B 35/04 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C04B 35/532 (2023.08); C04B 35/5611 (2023.08); C04B 35/58071 (2023.08); C25C 3/08 (2023.08); C01B 32/921 (2023.08); C01B 35/04 (2023.08); C04B 2235/3232 (2023.08); C04B 2235/3409 (2023.08); C04B 2235/404 (2023.08); C04B 2235/424 (2023.08); C04B 2235/425 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023112355, 15.05.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.05.2023Дата регистрации:
01.03.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.05.2023

(45) Опубликовано: 01.03.2024 Бюл. № 7

Адрес для переписки:

190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., 2,
ФГБОУ ВО "СПбГУ", ИВАНОВ МИХАИЛ
ВЛАДИМИРОВИЧ

(72) Автор(ы):

Горланов Евгений Сергеевич (RU),
Мушихин Евгений Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет императрицы Екатерины II"
(RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2007113113 А, 20.10.2008. US
2008156643 А1, 03.07.2008. US 4376029 А,
08.03.1983. RU 2360042 С2, 27.06.2009. US
6616829 В2, 09.09.2003.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при изготовлении катодных блоков для монтажа катодного устройства алюминиевого электролизёра. Способ получения композитных материалов на основе углерода включает смешение углеродистых составляющих с металлсодержащими компонентами в виде порошка, формование и термообработку. Готовят сухую смесь композитного материала путем смешения термоантрацита и графита с порошком

титана в количестве от 3 до 15 мас. %, порошком оксида титана TiO₂ в количестве от 8 до 18 мас. % и оксидом бора в количестве до 22 мас. %. Затем добавляют связующее – каменноугольный пек. Термообработку формованной смеси проводят в печах обжига при температуре от 1000 до 1100°С. Изобретение позволяет повысить сопротивляемость композитного материала эрозионному износу и окислению в агрессивной среде. 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C04B 35/532 (2006.01)*C04B 35/56* (2006.01)*C04B 35/58* (2006.01)*C25C 3/08* (2006.01)*C01B 32/921* (2017.01)*C01B 35/04* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C04B 35/532 (2023.08); *C04B 35/5611* (2023.08); *C04B 35/58071* (2023.08); *C25C 3/08* (2023.08); *C01B 32/921* (2023.08); *C01B 35/04* (2023.08); *C04B 2235/3232* (2023.08); *C04B 2235/3409* (2023.08); *C04B 2235/404* (2023.08); *C04B 2235/424* (2023.08); *C04B 2235/425* (2023.08)

(21)(22) Application: **2023112355, 15.05.2023**(24) Effective date for property rights:
15.05.2023Registration date:
01.03.2024

Priority:

(22) Date of filing: **15.05.2023**(45) Date of publication: **01.03.2024** Bull. № 7

Mail address:

**190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., 2, FGBOU
VO "SPbGU", IVANOV MIKHAIL
VLADIMIROVICH**

(72) Inventor(s):

**Gorlanov Evgenij Sergeevich (RU),
Mushikhin Evgenij Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj
universitet imperatritsy Ekateriny II" (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING COMPOSITE MATERIALS BASED ON CARBON

(57) Abstract:

FIELD: various technological processes.

SUBSTANCE: invention can be used in making cathode blocks for mounting a cathode device of an aluminium electrolyser. Method of producing composite materials based on carbon involves mixing carbon components with metal-containing components in form of powder, moulding and thermal treatment. A dry mixture of the composite material is prepared by mixing thermoanthracite and graphite with titanium powder in amount of 3 to 15 wt.%, powder of titanium oxide TiO₂

in amount of 8 to 18 wt.% and boron oxide in amount of up to 22 wt.%. Then binder — coal-tar pitch — is added. Thermal treatment of the moulded mixture is carried out in annealing furnaces at temperature from 1,000 to 1,100 °C.

EFFECT: invention increases resistance of composite material to erosion wear and oxidation in aggressive medium.

1 cl, 2 tbl

Изобретение относится к композитным материалам на углеродной основе, применяющимся в электрометаллургии в составе электродов, в частности в электролитическом производстве алюминия, и может быть использовано при изготовлении катодных блоков для монтажа катодного устройства алюминиевого электролизера.

Известен способ защиты углеродных электродов для электропечей от окисления (патент US №2949430, опубл. 16.08.1960), основанный на добавлении борной кислоты в количестве от 0,2 до 1,0 мас. % в состав углеродсодержащего сырья, перемешивание до равномерного распределения борной кислоты, прессование и обжиг сформированного электрода в печи при высоких температурах с получением предварительно обожженных электродов.

Предложенная технология не позволяет надежно защитить электрод от воздействия высокотемпературного окисления из-за недостаточного количества борной кислоты в составе электродов.

Известен способ подготовки углеродсодержащего катода для производства алюминия с улучшенной смачиваемостью (патент US №6616829, опубл. 09.09.2003), который включает предварительную пропитку при 500-1200°C под давлением 10-10000 psi пористой структуры углеродных блоков борсодержащими расплавами оксида бора или буры до содержания 1-10% от массы блоков, после которой борсодержащие соединения взаимодействуют с соединениями титана и циркония (или других тугоплавких металлов) в процессе электролиза криолито-глиноземных расплавов до образования диборидов титана и циркония. При реализации способа предполагается образование на углеродной поверхности катода смачиваемого алюминием защитного боридного слоя, наличие которого позволит улучшить смачиваемость подины алюминием, снизить омическое сопротивление электролизера, уменьшить тенденцию образования осадков, повысить сопротивляемость углеродных блоков химическому и механическому износу.

Основным недостатком является способ доставки исходных компонентов к реакционной поверхности углеродных блоков. Количество и глубина проникновения соединений бора в доступное открытое поровое пространство углеродных блоков в значительной мере будет зависеть от температуры и давления заявленных диапазонов, но, главным образом, от соотношения размеров пор углеродного блока и дисперсности порошков соединений тугоплавких металлов, которые в техническом решении не регламентируются. Эта неопределенность может негативно повлиять на эффективность и результаты предлагаемого технического решения.

Известен способ получения углеродсодержащего композитного материала (патент РФ №2232211, опубл. 10.07.2004), содержащего борид металла и пригодного для погружения в расплавленный алюминий при использовании его в катоде электролизной ячейки для производства алюминия, в котором смешивают исходные борсодержащие, углеродсодержащие и металлсодержащие реагенты, в виде оксидов титана, циркония, ванадия, гафния, ниобия, тантала, хрома и молибдена, причем исходные реагенты могут находиться в форме порошков, имеющих средний размер частиц менее 100 мкм, а количество реагента в виде боридов металла может составлять 3-30% мас. в смеси. Материал для формирования блока подвергают сжатию, а блок подвергают предварительному обжигу при температуре в интервале 1000-1300°C. Окончательные кондиции материал в объеме катода приобретает в процессе электролиза в результате взаимодействия оксидов металлов и бора с углеродом и алюминием до образования диборида титана и оксида алюминия. Механизм конверсии оксидов бора и металлов полностью не раскрывается.

Основной недостаток состоит в способе организации химического восстановления оксидов металлов и бора в углеродной среде катодных блоков. Предполагается, что смесь этих исходных компонентов в условиях работы композитных изделий при электролитическом процессе восстанавливается до диборида титана, что обеспечивается
5 измельчением реагентов до размеров менее 100 мкм. Но химический процесс карботермического восстановления присутствующих оксидов при температурах от 700 до 1000°C термодинамически невозможен. В качестве альтернативы предлагается механизм образования диборида титана при электролизе, в котором смеси оксидов металлов и бора подвергаются алюмотермическому восстановлению при контакте с
10 расплавленным алюминием в поверхностном слое катодного массива. Очевидно, что продукты этого взаимодействия будут подвергаться растворению дискретной прослойкой электролита, которая в реальных условиях всегда присутствует между слоем жидкого алюминия и катодными блоками. Эти физико-химические обстоятельства в значительной степени ограничивают реализацию способа получения композитного
15 катода.

Известен способ изготовления катодного блока для электролитической ячейки для получения алюминия (патент РФ №2666806, опубл. 12.09.2018), в котором на смешение подаются два различных сорта кокса, пек в качестве связующего и диборид титана в виде порошка в количестве 15÷60 мас. %. Приготовленная смесь подвергается
20 прессованию, предварительному обжигу и последующему графитированию при 2550÷3000°C. В качестве альтернативы предлагается формировать двухслойный блок, в котором верхним слоем толщиной от 10 до 50% высоты блока выступает углеродная смесь с диборидом титана, а нижним слоем предлагаемая углеродная смесь из коксов двух сортов. Предполагается, что способ обеспечит повышение стойкости к термическим
25 напряжениям и возникающим дефектам, снижение затрат времени на производство и доли брака катодных блоков.

Недостатком известного способа изготовления катодного блока является использование в смеси дорогого и труднодоступного порошка диборида титана, который на стадиях предварительного обжига и затем окончательной графитации при
30 высоких температурах подвержен частичному или полному окислению. Это снижает эффективность его применения для придания изделию абразивной устойчивости и смачиваемости жидким алюминием. Использование варианта двухслойного блока может инициировать расслоение различных по составу и свойствам слоев, что приведет к досрочному отключению электролизера.

Известен способ изготовления композитного материала графит - диборид титана (патент US № 4376029, опубл. 08.03.1983), который по технической сущности, наличию сходных признаков принят в качестве прототипа. В способе композит может быть
40 изготовлен из смеси порошков диборида титана TiB_2 и углерода с последующим формованием блоков, обжигом при температурах от 700 до 1100°C, пропиткой обожженных изделий углеродным связующим и повторным обжигом при тех же температурах. В другом варианте изготовления композитных изделий TiB_2 -графит применяют прекурсоры диборида титана в смеси с углеродом, в качестве которых
используются порошки оксидов бора, титана и нефтяного кокса с последующим
45 формованием блоков, обжигом их при температурах 700÷1100°C, нагревом до 2000÷3000°C, охлаждением и пропиткой обожженных изделий углеродным связующим и повторным обжигом при температурах от 700 до 1100°C. При необходимости повторный нагрев и обжиг осуществляют при температурах от 2000 до 3000°C.

Основным недостатком способа является сложная процедура изготовления

компози́тного материала, связанная с циклическим нагревом до температур от 700-1100°C или до 2000-3000°C, пропиткой блока связующим и повторный нагрев до указанных температур для получения готовых изделий. Как следует из приведенных примеров осуществления способа, циклические процедуры нагрева и охлаждения приводят к циклическому синтезу-окислению-синтезу диборида титана с неизбежными потерями исходных титан и бор содержащих компонентов. Очевидно также, что в первом варианте реакции взаимодействия оксидов титана и бора с углеродом до образования диборида титана находятся под термодинамическим ограничением в условиях нагрева исходных компонентов до 700÷1100°C.

Техническим результатом является повышение сопротивляемости эрозионному износу и окисляемости в агрессивной среде.

Технический результат достигается тем, что сухую смесь компози́тного материала готовят путем смешения термоантрацита и графита с порошком титана Ti в количестве от 3 до 15 мас. %, порошком оксида титана TiO₂ в количестве от 8 до 18 мас. % и оксидом бора в количестве до 22 мас. %, затем добавляют связующее - каменноугольный пек, а термообработку формованной смеси проводят в печах обжига при температуре от 1000 до 1100°C.

Способ осуществляется следующим образом.

Для получения компози́тного материала на основе углерода в качестве сухой углеродной основы используются нефтяной кокс, термоантрацит и графит, которые при температуре от 110 до 120°C смешивают с выбранными порошком титана Ti в количестве от 3 до 15 мас. %, порошком оксида титана TiO₂ в количестве от 8 до 18 мас. % и оксидом бора в количестве до 22 мас. % в смесителе сухой шихты в течение 10 минут.

Сухая смесь поступает в смеситель электродной массы, в который добавляют углеродсодержащее связующее, например, каменноугольный пек и тщательно перемешивают при температуре от 120 до 140°C в течение от 15 до 20 минут. Полученную пластическую компози́тную массу формируют в виде электродов с давлением прессования от 10,0 до 20,0 МПа. Отпрессованные «зеленые» изделия подвергают термообработке в печах обжига при температуре от 1000 до 1100°C, в результате которой получают компози́тные изделия для использования в металлургических агрегатах.

Способ поясняется следующими примерами.

Осуществляли покомпонентную дозировку сухой шихты с последующим ее нагревом от 110 до 120°C и выдержкой в течение 3 часов в мешалке HKS-50 ИКА, перемешиванием при температурах от 120 до 130°C в течение 10 минут, загрузкой углеродного связующего из расчета 23% каменноугольного пека относительно массы сухой шихты с перемешиванием сухой шихты и пека в течение 40 минут при 125°C. Готовую компози́тную массу формовали на статическом прессе с предварительно разогретой матрицей от 160 до 180°C при давлении от 10,0 до 20,0 МПа. Время прессования не менее 2 минут до полного снятия остаточных напряжений в сформованном образце. Далее производился обжиг образцов в лабораторной печи в течение 1 суток при 1050-1100°C под коксовой засыпкой.

Состав присутствующих фаз в композите после термообработки определялся рентгенофазовым анализом РФА на приборе Shimadzu XRD-6000 и рентгеноспектральным анализом РСА на приборе Shimadzu XRF-1800.

После термообработки образцы механически доводились до размеров испытаний на установках по определению окисляемости, предела эрозионного износа и

смачиваемости в условиях электролиза криолитоглиноземных расплавов в присутствии алюминия (таблица 1). По окончании определения эрозионного износа и смачиваемости в условиях электролиза алюминий анализировался на содержание в нем титана и бора.

5

| Параметры испытаний | Окисляемость на воздухе | Эрозионный износ при электролизе | Смачиваемость при электролизе |
|--|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Температура, °С | 715±5 | 980±10 | 980±10 |
| Плотность тока, А/см ² | - | 0,8 | 0,8 |
| Время испытаний, ч | 5 | 8 | 8 |
| 10 Вращение образца, об/мин. | - | 80 | - |
| Криолитовое отношение | - | 2,4 | 2,4 |
| Концентрация Al ₂ O ₃ , мас. % | - | 9 | 4 |
| Результаты испытаний | Скорость окисления | Изменение линейных размеров образцов | Наличие-отсутствие слоя Al на катоде |

15 В таблице 2 представлены результаты испытания композитов на основе углерода после обжига и графитации образцов. Показатели свидетельствуют о повышении сопротивляемости окислительной среде, увеличении эффекта смачиваемости алюминием и эрозионной устойчивости к химическому и физическому износу углеграфитовых образцов с повышением исходного содержания оксидов титана и бора в исходной шихте для их изготовления. При содержании титана и оксида титана в углеродных образцах 20 менее 3 мас. % и 8 мас. % соответственно наблюдается неполная конверсия в карбид титана и повышенный износ образцов (опыт 1). С увеличением концентрации оксидов титана и бора выше 18 мас. % и 22 мас. % соответственно, резко увеличивается содержание титана и бора в алюминии (опыт 6).

25 Предлагаемый способ получения композитных углеродсодержащих материалов с использованием тугоплавких металлов, металлсодержащих и борсодержащих оксидов, иницированием сопряженных термохимических и диффузионных твердофазных процессов, технически и экономически более эффективен по сравнению с технологиями получения таких материалов методами пропитки или прямого смешивания углерода с готовыми тугоплавкими соединениями.

30 Таблица 2. Результаты испытаний образцов композитного материала

| № опыта | Содержание компонентов, % | | | | | | | Результаты испытаний | | | | Смачиваемость алюминием |
|--|---------------------------|--------|---------------|-------|--------------|------------|--|----------------------|--|-----------------|------------------|-------------------------|
| | Т/антрацит | Графит | Нефтяной кокс | Титан | Оксид титана | Оксид бора | Обнаруженные фазы (РФА) | Износ, мм/час | Скорость окисл., мг/см ² ·ч | Ti в Al, % мас. | Бор в Al, % мас. | |
| Температура термообработки 1050-1100°С | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 40 | 49 | - | 3 | 8 | - | Ti ₈ C ₄ , TiC** | 0,028 | 41 | 0,0053 | 0,0011 | Хор. |
| 2 | 35 | 40 | - | 15 | 10 | - | TiC | 0,018 | 28 | 0,0084 | 0,0009 | Хор. |
| 3 | 27 | 33 | - | 10 | 8 | 22 | TiB ₂ , TiC | 0,013 | 19 | 0,0066 | 0,0086 | Отл. |
| 4 | 37 | 35 | - | 5 | 18 | 5 | TiC, TiB ₂ | 0,006 | 19 | 0,0069 | 0,0028 | Отл. |
| 5 | 29 | 23 | - | 3 | 20 | 25 | TiC, TiB ₂ | 0,006 | 22 | 0,0101 | 0,0111 | Отл. |
| Температура термообработки 2700-2900°С | | | | | | | | | | | | |
| 6 | - | - | 92 | - | 8 | - | TiC** | 0,025 | 38 | 0,0030 | 0,0009 | Удовл.* |
| 7 | - | - | 88 | - | 12 | - | TiC | 0,020 | 33 | 0,0048 | 0,0012 | Отл. |
| 8 | - | - | 70 | - | 12 | 18 | TiB ₂ , TiC | 0,012 | 20 | 0,0047 | 0,0086 | Отл. |
| 9 | - | - | 64 | - | 14 | 22 | TiB ₂ , TiC | 0,008 | 18 | 0,0052 | 0,0088 | Отл. |
| 10 | - | - | 60 | - | 14 | 26 | TiB ₂ , TiC | 0,007 | 14 | 0,0058 | 0,0115 | Отл. |

Примечание:

В качестве связующего - каменноугольный пек в количестве 23 мас. % к массе сухой смеси.

Испытания на окисляемость в атмосфере воздуха проводились при 715°C в течение 5 часов.

Результаты анализа усреднены по итогам испытаний 2-х образцов каждого состава.

*- смачивание на локальных участках; ** - слабые реплики.

5

(57) Формула изобретения

Способ получения композитных материалов на основе углерода, включающий смешение углеродистых составляющих с металлсодержащими компонентами в виде порошка, формование и термообработку, отличающийся тем, что сухую смесь композитного материала готовят путем смешения термоантрацита и графита с

10 порошком титана Ti в количестве от 3 до 15 мас. %, порошком оксида титана TiO₂ в количестве от 8 до 18 мас. % и оксидом бора в количестве до 22 мас. %, затем добавляют связующее – каменноугольный пек, а термообработку формованной смеси проводят в печах обжига при температуре от 1000 до 1100°C.

15

20

25

30

35

40

45