

КОМПОЗИЦИОННЫЙ СПЛАВ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ CU-NI-Fe И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗ НЕГО ИНЕРТНЫХ АНОДОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

Атрошенко А.В., Заборовский А.О.

Научный руководитель д-р техн. наук, профессор Бабкин В. Г.

Сибирский федеральный университет

1. Краткий литературный обзор и постановка задач для исследования

На протяжении многих лет отечественными и зарубежными учеными проводятся исследования по разработке анодных материалов с целью замены традиционных угольных анодов, при расходе которых в атмосферу выделяется значительное количество вредных газов. В настоящее время различными исследователями в качестве материала для инертных анодов предлагаются керметы, состоящие из оксидной матрицы и мелкодисперсной металлической фазы, равномерно распределенной по объему анода, а также металлические сплавы Cu-Al, Cu-Ni-Fe и др. с различным отношением концентраций металлов.

В изобретении «инертный анод для электролитического получения металлов» [1] предложен кермет с керамической фазой, включающий оксиды железа, никеля и оксиды меди в количестве 1-80 мас.%, и металлической фазой в количестве 5-30 мас.%, обеспечивающей низкие скорости растворения и коррозии в криолит-глиноземном расплаве. Металлическая фаза кермета придает анодному материалу механическую прочность и значительно увеличивает электропроводность. Однако недостаточная стойкость к термоудару, многооперационность технологического процесса изготовления керметных анодов методом порошковой металлургии, ограниченность в размерах и весе анодов, а также сложность изготовления стабильного электроконтакта с токоподводом сдерживает развитие этого направления.

Металлические сплавы в отличие от керметов обладают рядом преимуществ: возможность применения литейных технологий для получения анодов любой конфигурации и размеров с минимальными затратами, возможность применения сварки и других неразъемных соединений для изготовления электроконтакта с токоподводом, высокая стойкость к термоударам и механическим воздействиям, низкое электросопротивление. Основным недостатком металлических анодов является недостаточная коррозионная стойкость в криолит-глиноземных расплавах. Процесс высокотемпературной коррозии является гетерогенным, самопроизвольным процессом окисления металлов в агрессивной среде.

Реакция в электрохимической ячейке с инертными анодами может быть записана в виде:

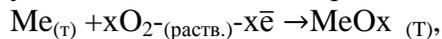


Равновесный электродный потенциал E° , определяемый изменением свободной энергии Гиббса, для этой реакции при 950°C $E^\circ = -2,22\text{В}$.

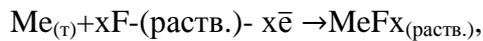
Молекулярный кислород на границе раздела металлический анод- расплав электролита образуется в результате протекания электрохимической реакции $\text{O}_{2-}(\text{раств}) - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_{2(\text{г})}$, где O_{2-} –кислород в составе растворённой оксифторалюминатной форме.

Как отмечается в работе [2], образованию молекулярного кислорода предшествует стадия образования на поверхности анода достаточно высокой

концентрации атомарного хемосорбированного кислорода, который может проникать вглубь материала даже при его низкой концентрации на поверхности. На этой стадии в условиях анодной поляризации возможно протекание следующих реакций[1,2]:

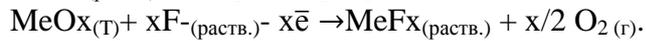


где x – степень окисления металла; $\text{MeO}_x_{(T)}$ – твердый оксид.

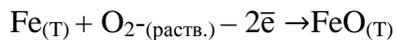


где $\text{F}^-(\text{раств.})$ – фтор в составе растворенной оксифторалюминатной формы;

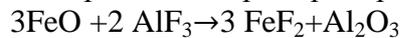
$\text{MeF}_x_{(\text{раств.})}$ – твердый фторид металла.



В материале анода из сплава системы Cu-Ni-Fe наиболее высоким средством к кислороду обладает железо. Вследствие электрохимической поляризации происходит окисление металлического железа по реакциям:



Оксид железа (FeO) взаимодействует с компонентами проникающего к аноду электролита, например, по реакции:



Фторид железа частично растворяется в расплаве электролита, в результате концентрация железа в поверхностном слое анода уменьшается. Менее развиты электрохимические процессы с участием никеля, поэтому его содержание в поверхностном слое снижается незначительно. В результате селективного анодного растворения в поверхностном слое анода образуется пористая деградационная зона из фазы на основе меди, заполненная продуктами окисления и компонентами расплава электролита[3].

Некоторая часть фторида железа взаимодействует с оксифторидными частицами расплава с образованием фаз со структурой шпинели (FeAl_2O_4 , NiFe_2O_4), имеющих относительно низкую растворимость в электролите. На этой стадии на поверхности анода формируется защитный оксидный слой, что приводит к его пассивации и замедлению процесса внутренней деградации сплава. Следует отметить, что эффективность защитного оксидного слоя по снижению коррозионного процесса будет тем выше, чем меньше его пористость и склонность к трещинообразованию в сочетании с высокой адгезией к металлической поверхности. Исследования показывают, что объем образовавшихся оксидов на поверхности анодов из сплава Cu-Ni-Fe превышает объем сплава израсходованного на окисление. Это приводит к возникновению напряжений сжатия в оксидном слое и частичному или полному отслоению оксидного слоя [3], особенно при его низкой адгезии к металлу. В образовавшийся зазор проникает электролит, что обеспечивает дальнейшее окисление материала анода и его деградацию.

Для решения проблемы повышения коррозионной стойкости металлических анодов в высокотемпературной агрессивной среде необходимо решить следующие задачи:

- учитывая повышенную коррозионную стойкость керамики на основе оксида Ni и Fe в расплавах электролита и высокую прочность, пластичность и электропроводность в сочетании с удовлетворительной коррозионной стойкостью сплавов системы Cu-Ni-Fe, предлагается создать на их основе новый литейный композиционный сплав для малорасходуемых анодов алюминиевых электролизеров;
- с целью снижения или полного предотвращения проникновения атомарного кислорода в глубь анода на начальном этапе электролиза в отсутствие заметной пассивации материала анода предлагается сформировать на его поверхности в процессе изготовления методом литья защитного покрытия из наноразмерного феррита никеля;

- для оценки совместимости расплава металлической матрицы и частиц керамической фазы при создании литого композиционного материала, а также условий формирования прочности защитного покрытия на поверхности анода изучить процессы, протекающие на межфазных границах и поверхностные свойства контактирующих фаз;
-исследовать коррозионное разрушение материала анодов в электролитической ячейке и оценить влияние на этот процесс защитного керамического покрытия, состава электролита и технологических параметров электролиза алюминия;
-разработать мероприятия по повышению эксплуатационной надежности малорасходуемых анодов, применяемых в электролизерах для получения алюминия.

2. Исходные материалы и технология получения композиционных сплавов системы Cu-Ni-Fe

В качестве шихтовых материалов для приготовлений матричносплава Cu(53%) – Ni(23%) – Fe(24%) применили катодный листовой никель Н-2 (ГОСТ849-70), медь чистотой не менее 99,7% в соответствии с ГОСТ 859-78, железо технической чистоты с содержанием углерода менее 0,1%. Керамической фазой в композиционном сплаве служил феррит никеля (Fe_2NiO_4), который синтезировали из мелкодисперсных порошков оксида железа (Fe_2O_3) в количестве 48,3% и оксида никеля (Ni_2O) в количестве 51,7% с чистотой не менее 99,9%. Предварительно порошки смешивали в вибрационной мельнице при частоте 22 Гц в течении 80 минут. Спекание порошков производилось в печи Таммана при $1200C^\circ$ в течении 120 минут с последующей выдержкой спека в печи при охлаждении до комнатной температуры. Полученный спек измельчали до размера частиц меньше 1,5 мкм и подвергали рентгенофазовому анализу на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance. Анализом установлено, что полученный при синтезе порошок является треворитом, соответствующим химической формуле Fe_2NiO_4 .

Для оценки совместимости феррита никеля с матричным сплавом системы Cu-Ni-Fe изучили кинетику смачивания синтезированного материала металлическим расплавом на универсальной вакуумной установке «КАПЛЯ».

Матричный сплав при небольшом перегреве над ликвидусом смачивает керамический материал ($\Theta < 90^\circ$), при дальнейшем повышении температуры смачивание улучшается и расплав проникает в поры подложки.

Результаты исследований показывают хорошую совместимость керамической и металлической фаз, что будет способствовать получению однородных композиционных сплавов на их основе.

Список использованных источников

1. Крюковский В. А., Баженов В. Ю., Власов А. А./Малорасходуемый анод на металлической основе в производстве алюминия. Сб. докладов XXXI Международной конференции «ИКСОБА» XIX международная конференция «Алюминий Сибири», Красноярск, 2013 с. 727-731;

2. Журавлёва Е. Н., Дроздова Т. Н., Кирик С. Д. Коррозия железосодержащих анодов при электролизе алюминия ж. Сибирского федерального ун-та 2012, 5 (7);

3. Ковров В. А. Поведение Cu-Fe-Ni анодов при электролизе низкотемпературного расплава. Диссертация на соискание учёной степени к.х.н. Институт электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, 2012г.