

УДК 669.713.7: 541.138.2

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАЗРУШЕНИЯ АНОДНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Ni-Cu ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ

Лындина Е.Н., Пономарева С.В., Дроздова Т.Н.

Научный руководитель – д.т.н., проф. Биронт В.С.

Сибирский федеральный университет

Исследование и развитие работ по инертным анодам является одним из основных направлений модернизации современной алюминиевой промышленности. В настоящий момент исследовательские работы по разработке инертных анодов направлены на изучение металлических сплавов, поскольку они являются наиболее предпочтительным классом материалов, с точки зрения долговечности работы, технологичности и экономичности для работы в условиях высокотемпературного электролиза.

Данное исследование посвящено изучению одного из важных процессов разрушения поверхности анодов системы Cu-Fe-Ni при высокотемпературном электролизе в расплавах солей – механизма канально-диффузионной деградации, многие детали которого до последнего времени оставались до конца не выясненными. При рассмотрении механизма коррозионного разрушения недостаточное внимание уделялось начальным этапам взаимодействия кислорода с металлической поверхностью анода.

Важнейшим элементом в ряду процессов, приводящих к диффузионно-канальной деградации, становится этап формирования мономолекулярной пленки ионно-молекулярного кислорода на металлической поверхности анода. Образующаяся ионно-молекулярная пленка кислорода вступает в реакционное взаимодействие с металлическими атомами анода, в качестве которых выступают атомы железа, обладающего наибольшим сродством к кислороду. Скорость реакционного взаимодействия на межфазной границе очень велика, поскольку она сопровождается экзотермическим эффектом и реализуется при высоких температурах.

Взаимодействие атомов железа с кислородом протекает одновременно по двум механизмам – рекомбинационному и обменному, с образованием, с одной стороны, оксида железа FeO, а с другой – атомов свободного железа в смеси с молекулярным кислородом. Это явление становится важнейшей стороной коррозионного разрушения, ранее не учитываемого при деградации металлического анода в условиях высокотемпературного электролиза.

Образованный оксид железа FeO способен к активному взаимодействию со фтор-ионами, а также с фтористым алюминием и другими активными составляющими криолит-глиноземного электролита, что приводит к фторированию железа. Фторид железа частично растворяется в расплаве электролита, а частично сохраняется в качестве самостоятельной фазы, обнаруживаемой экспериментально. Аналогичные процессы оксидирования и фторирования можно отнести также к другим компонентам анодного сплава. Однако экспериментально было подтверждено, что никель, в отличие от железа, не образует защитных оксидов, за счет чего существенно повышается количество неэлектропроводной фторидной фазы на основе никеля. Оксид никеля NiO в отличие от оксидов железа, которые подвержены трансформации в другие оксидные формы, подвергается непосредственному фторированию.

Взаимодействие образовавшейся кислородной пленки с металлами – компонентами сплава, не является однородным процессом. Степень дальнейшего взаимодействия становится зависимой от сродства к кислороду тех или иных компонентов сплава и их распределения в объеме сплава и на реагирующей поверхности. Неоднородность распределения компонентов сплава приводит к избирательному характеру разрушения по вышеприведенному механизму, что обеспечивает формирование непрерывных ка-

налов от поверхности вглубь анода, и в ряде случаев может привести к сквозному прорастанию всего тела анода от поверхности до его центра.

Этапы изложенного механизма разрушения были подтверждены результатами микрорентгеноспектрального анализа образцов, полученными на растровом электронном микроскоп EVO 50 с энергодисперсионным анализатором Inca Energy 350.

Таким образом, формирование на поверхности анода сплошной кислородной пленки ионизированного и молекулярного кислорода следует рассматривать с позиций нанокластерных реакций на поверхности раздела фаз, развивающихся со сверхвысокими скоростями, и, поэтому, трудно обнаруживаемыми. Такая реакция заключается в практически мгновенном образовании активного кислородного комплекса кислорода с железом – FeO_2 , который образуется по экзотермической реакции и сразу диссоциирует по двум реакциям, обеспечивая образование оксида FeO , способного к фторированию и переходу в электролит или дальнейшему окислению до высших оксидов.