Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 2 (2010 3) 177-188
~ ~ ~

УДК 669:620.193

Моделирование и экспериментальное исследование механизма канально-диффузионной деградации при высокотемпературной коррозии металлических анодных сплавов

Е.Н. Лындина[а], Т.Н. Дроздова[а], С.В. Пономарева[а], В.С. Биронт[а]*, А.О. Гусев[б], Д.А. Симаков[б]

[а] Сибирский федеральный университет
660041 Россия, Красноярск, пр. Свободный, 79
[б] Инженерно-технологический центр
в филиале ООО «РУС-Инжиниринг» в г.Красноярске
660111 Россия, Красноярск, ул. Пограничников ,37 [1]

Received 7.05.2010, received in revised form 28.05.2010, accepted 8.06.2010

Исследовано коррозионное разрушение металлических сплавов для анодов при электролизе алюминия. Рассмотрен механизм разрушения, в основе которого лежит взаимодействие металлической поверхности с активным кислородом, выделяющимся на аноде при электролизе. Дальнейшее взаимодействие нестабильного оксида с фторидами расплава приводит к фторированию металла оксида и выносу его в электролит. Предложен и экспериментально подтвержден механизм рассмотренного процесса. Показано, что ответственными за высокую скорость деградации процессами являются реакционная диффузия и химическое взаимодействие железа с кислородом.

Ключевые слова: коррозия, аноды, механизм разрушения, оксиды.

Введение

Улучшение качества и повышение эффективности производства алюминия является в настоящее время одной из актуальных проблем производственного сектора в экономике страны. В последнее время в области производства алюминия ведутся работы по созданию новых материалов и замене существующих угольных анодов на малорасходуемые аноды [1]. Найти подходящий материал для инертных анодов довольно сложно, поскольку он должен отвечать жестким требованиям.

Металлические сплавы являются наиболее предпочтительным классом материалов для использования в качестве инертных анодов для получения алюминия электролизом. Результаты работ по разработке инертных анодов, имеющийся у разработчиков опыт работы в области создания сплавов для изготовления металлического анода, а также последние литературные

* Corresponding author E-mail address: VBiront@sfu-kras.ru
1 © Siberian Federal University. All rights reserved

данные позволяют рассматривать тройные металлические системы, включающие следующие металлы: Cu, Fe, Ni, Co, Cr и др. в качестве перспективных с точки зрения как долговечности работы анодов в агрессивных фторидных расплавах электролитов, так и технологичности и экономичности в процессах электролиза.

Металлические аноды и аноды на основе сплавов металлов легко отливаются в нужную форму, способны вырабатывать в ходе электролиза поверхностный оксидный слой, который защищает тело анода от высокотемпературной коррозии и воздействия криолит-глиноземного расплава [2-3].

В системах с использованием этих металлов обнаружен ряд сплавов, которые удовлетворительно работают в качестве экспериментальных анодов в условиях электролиза. К настоящему времени определены условия получения экспериментальных анодов, при которых достигается коррозионная стойкость, позволяющая рекомендовать их к опытно-промышленным экспериментам. Цель на ближайшую перспективу – снизить значения скорости коррозии в 3 – 4 раза по отношению к достигнутой (10 – 12 см в год), что позволит перейти к крупномасштабным испытаниям анодов.

Эта задача может быть решена на основе получения достоверных сведений о механизмах разрушения металлических сплавов в очень жестких условиях высокотемпературного электролиза. Механизмы коррозионного разрушения многокомпонентных сплавов при электролизе определяются рядом факторов, важнейшими из которых являются: химический, фазовый состав и структурное состояние сплава, наличие на рабочей поверхности пленок различного типа и состава внешней среды, содержащей ионы фтора и кислорода в расплавленном электролите, а также активный кислород на границе слой-электролит.

Механизмы разрушения анодной поверхности могут определяться способностью системы к самовосстановлению образующихся на ней пленок в процессе электролиза, что также зависит от свойства компонентов сплава и их сродства к кислороду и фтору в процессе окисления. Механизмы разрушения зависят также от предварительной обработки поверхности, например, химическими методами, что оказывает влияние на скорость массопереноса агрессивных веществ через пленки, получаемые, например, термическими методами и совмещенными методами электрохимии и термического воздействия.

Моделирование процесса канально-диффузионной деградации

Механизм канально-диффузионной деградации неоднократно изучался, как теоретически, так и экспериментально. Получаемые при этом результаты позволяли оптимизировать составы сплавов, технологии их предварительной обработки, обеспечивая достаточно высокие эксплуатационные характеристики лабораторных анодов в процессах электролиза. Вместе с тем дальнейшее совершенствование анодного материала совершенно невозможно без уточнения отдельных деталей изучаемого механизма коррозионного разрушения.

Важнейшим в ряду процессов, приводящих к диффузионно-канальной деградации, становится этап формирования мономолекулярной пленки ионизированного кислорода [12] на металлической поверхности анода при пропускании электрического тока через электролитическую ячейку с высокотемпературным криолит-глиноземным расплавом электролита. Образующаяся при этом ионно-молекулярная пленка кислорода вступает в реакционное взаи-

модействие с атомами металлов, входящих в состав анода, особенно железа, обладающего наибольшим сродством к кислороду. Скорость взаимодействия на межфазной границе очень велика, поскольку она сопровождается экзотермическим эффектом и реализуется при высоких температурах. Согласно [12], взаимодействие атомов железа с кислородом протекает одновременно по двум каналам: рекомбинационному – с образованием оксида FeO_2 и обменному – с образованием FeO + O. Наступающее вслед за этим процессом явление диссоциации оксидного комплекса FeO_2 происходит по двум возможным реакциям:

$$FeO_2 + O \rightarrow FeO + O_2;$$
$$FeO_2 \rightarrow Fe + O_2$$

с образованием, с одной стороны, оксида железа FeO, а с другой – атомов свободного железа в смеси с молекулярным кислородом. Это явление становится важнейшей стороной процессов коррозионного, ранее не учитываемого этапа процессов деградации. Как следует из приведенных реакций, образование оксида железа FeO при распаде комплекса FeO_2 происходит при избытке в среде кислорода, т.е. с внешней стороны мономолекулярной пленки. Реализация второй реакции диссоциации оксидного комплекса FeO_2 (во внутренних слоях реакционно-образующейся пленки) можно себе представить как образование смеси железа и кислорода на поверхности в виде очень тонкого нанопористого слоя. Выделяющийся при этом молекулярный кислород располагается в микрообъемах твердого раствора, преимущественно в порах вакансионного происхождения, образующихся в результате некомпенсированных диффузионных перемещений атомов железа и других веществ, которые входят в состав твердого раствора в условиях образующегося градиента концентраций в приповерхностных зонах анодного материала.

С учетом рассматриваемого явления предлагается схема развивающихся процессов, представленная на рис. 1 и 2. В соответствии с этой схемой начальным этапом взаимодействия электролита с металлом анода становится образование тонкой наномолекулярной пленки кислорода по всей рабочей металлической поверхности (рис. 1а). 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. Поскольку для рассматриваемой системы наибольшим сродством к кислороду обладает железо, то целесообразно проанализировать характер взаимодействия с кислородом именно железа.

В начальный момент после появления разности потенциалов на анодной поверхности в результате рекомбинационного взаимодействия на кластерном уровне между кислородной пленкой и металлическими атомами (преимущественно железа) формируется неоднородная пленка диоксида FeO_2. Степень развития этого этапа оказывается зависимой от однородности распределения железа по реакционной поверхности. После первичной химической реакции происходит обеднение приповерхностного слоя анодного сплава по железу, определяя возникновение градиента концентрации в приповерхностном слое и развитие диффузионного переноса железа из глубинных слоев к поверхности.

С учетом неоднородного распределения железа, как, впрочем, и других компонентов твердого раствора, приток атомов железа к реакционной поверхности также окажется неоднород-

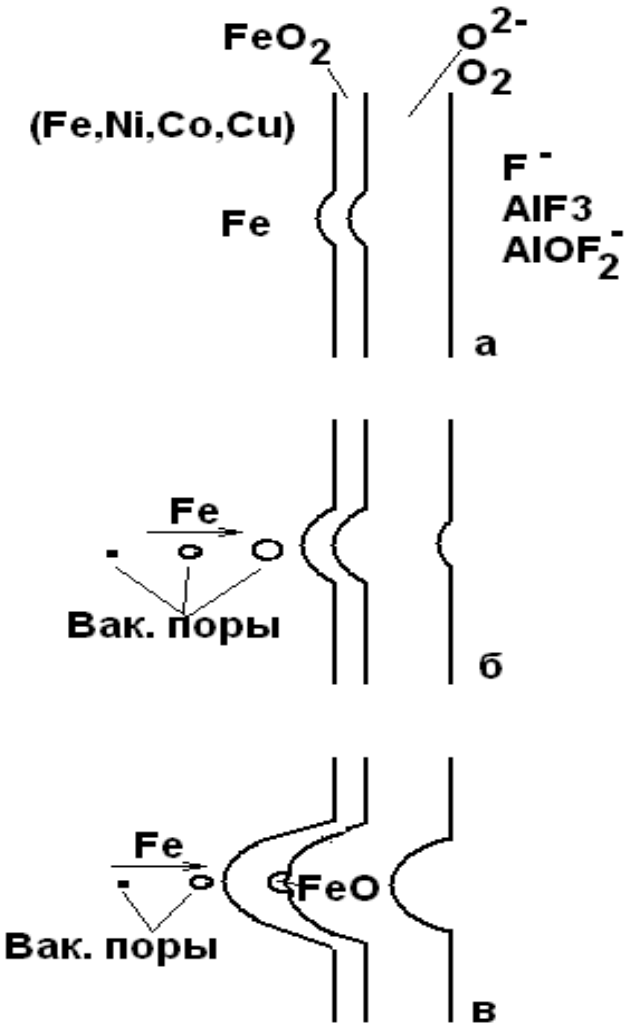


Рис. 1. Схема начальных этапов механизма канально-диффузионной деградации многокомпонентных сплавов, содержащих железо, при высокотемпературном электролизе: а, б, в – последовательное развитие начальных этапов деградации

ным. В результате неоднородного притока наиболее реакционных атомов железа к непрерывно образующимся на анодной поверхности ионам кислорода и их взаимодействия это приведет к избирательному продвижению вглубь анода наномолекулярной пленки диоксида железа (рис. 1 б, в).

Поскольку наиболее высокой диффузионной подвижностью в рассматриваемой системе твердого раствора обладает железо [2], нескомпенсированные по скорости диффузионные потоки никеля, кобальта, меди не восполняют потери атомов железа, что сопровождается формированием избыточной концентрации неравновесных вакансий (вакансии Френкеля) и образованием пористости в результате их слияния (рис. 1 б, в).

Диссоциация оксидного комплекса FeO_2, реализуемая по двум реакциям, обеспечивает, с одной стороны, заполнение вакансионных пор молекулярным кислородом, а с другой – в условиях избытка кислорода – формирование оксида железа FeO (рис. 1 в). Оксид железа FeO способен к активному взаимодействию со фтор-ионами, а также с фторидом алюминия и другими

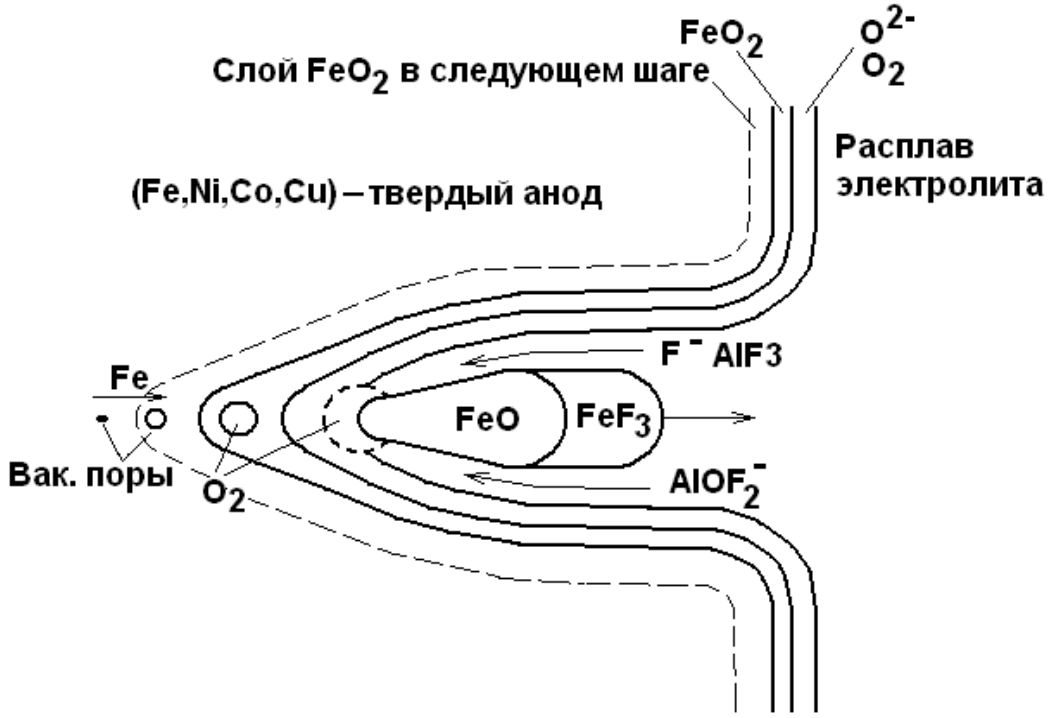


Рис. 2. Схема установившейся канально-диффузионной деградации многокомпонентных сплавов, содержащих железо, при высокотемпературном электролизе

активными составляющими криолит-глиноземного электролита. Это приводит к образованию фторида железа.

Фторид железа частично растворяется в расплаве электролита, а частично сохраняется в качестве самостоятельной фазы, обнаруживаемой экспериментально. Аналогичные процессы можно отнести и к другим компонентам анодного сплава. Однако они проявляют себя в меньшей степени в связи с меньшим сродством к кислороду.

Процессы, описанные выше, реализуются в непрерывном режиме в рассмотренной последовательности, что обеспечивает формирование непрерывных каналов от поверхности вглубь анода, и в ряде случаев могут привести к сквозному прорастанию каналами всего тела анода от поверхности до его центра. Схема развития таких непрерывных процессов в установившихся условиях представлена на рис. 2.

На схеме представлено основное направление развития непрерывного канала навстречу наиболее интенсивному диффузионному массопереносу особенно легко химически взаимодействующего с кислородом металлического компонента сплава (в рассматриваемом случае железа), что сопровождается появлением пористости (поры Френкеля) по пути дрейфа атомов железа. Эти диффузионные процессы, не определяя общую скорость распространения канала вглубь анода, вносят в нее свой дополнительный вклад. Образование пористости перед острием распространяющегося вглубь металла непрерывного канала облегчает развитие химических реакций в приповерхностных слоях анода, предоставляя объем микропор для размещения в них молекулярного кислорода, выделяющегося при диссоциации активного оксидного комплекса FeO_2 во внутренних объемах такой пленки.

Кроме того, такие поры при встрече с распространяющейся границей твердое-жидкое в области вершины канала частично заполняются расплавом электролита, механически за счет капиллярных сил, ускоряя распространение канала вглубь металлического анода. Кислород, находящийся в такой поре, является дополнительным источником этого вещества для реализации второго механизма диссоциации промежуточного активного комплекса FeO_2 с образованием оксида железа FeO в наружной части пленки FeO_2.

Взаимодействие образовавшегося таким образом оксида железа FeO с фторсодержащими анионами, переводит железо из оксидной во фторидную фазу FeF_3, которая оказывается растворимой в криолитоглиноземном электролите. Фториды железа частично выносятся из зоны непосредственного взаимодействия, а частично сохраняются в каналах, в которых они образовались. Железо загрязняет электролит и ухудшает качество получаемого электролизом алюминия.

При дальнейшем непрерывном развитии рассмотренных процессов углубление канала начинается с перемещения пленки активного оксидного комплекса FeO_2 в очередную позицию по штриховой линии на рис. 2. При этом все рассмотренные процессы продолжаются в непрерывном режиме, обеспечивая непрерывное углубление канала до тех пор, пока на пути такого канала не встретятся препятствия, нарушающие работу указанного механизма. Такими препятствиями становятся оксиды иных веществ из основы сплава, например оксиды меди, которые не фторируются при взаимодействии с электролитом. В этом случае деградация металлического анода продолжается путем ветвления первично образовавшегося канала за счет появления новых направлений притока к реакционной поверхности канала потоков железа (или иных компонентов, имеющих повышенное сродство к кислороду, например, кобальта).

Ветвление каналов уменьшает скорость фронтального распространения зоны деградации, но ускоряет процессы разрушения зоны диффузионно-канальной пористости. Это может неоднозначно сказываться на общей оценке скорости деградации анодного материала и определении мер, направленных на повышение стойкости анодов.

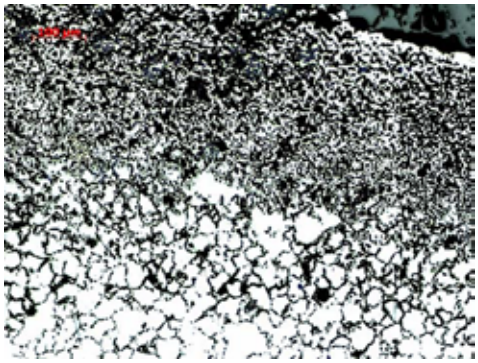
Экспериментальные исследования деталей механизма канально-диффузионной деградации

Рассмотренный механизм канально-диффузионной деградации требует экспериментального подтверждения, первая попытка которого приводится в настоящем разделе.

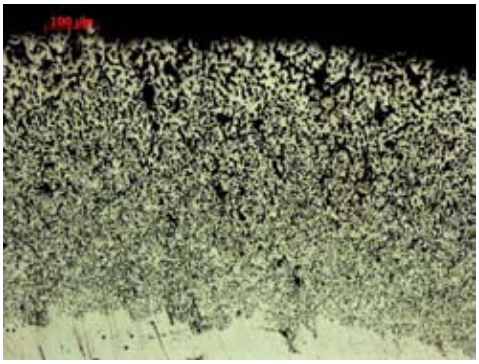
Для анализа механизма разрушения анодных материалов были выбраны образцы с различным химическим составом двух систем: Fe-Ni-Co и Fe-Ni-Cu. Экспериментальные образцы были предварительно окислены и подвергнуты электролитическим испытаниям с длительностью электролиза в электролитической ячейке до 24 ч при плотностях тока до 1,0 А/см^2, при температуре 900 °С в электролите с криолитовым отношением 1,6.

Были предприняты попытки методами растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа подтвердить отдельные детали рассмотренного механизма разрушения анодов в условиях высокотемпературного электролиза.

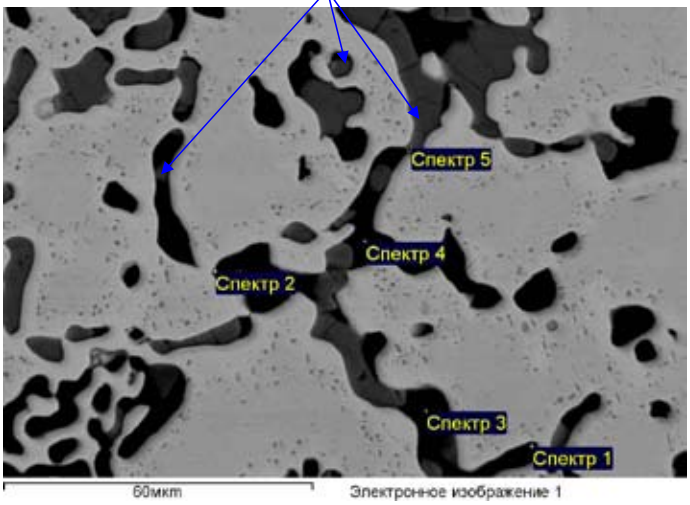
При высоких температурах электролиза атомы металла, входящего в состав сплава, взаимодействуют с кислородом, образующимся на аноде в результате электролиза, и выходят в связи с этим из приповерхностных зон слоя металла анода к границе раздела анод – расплав-



а



б

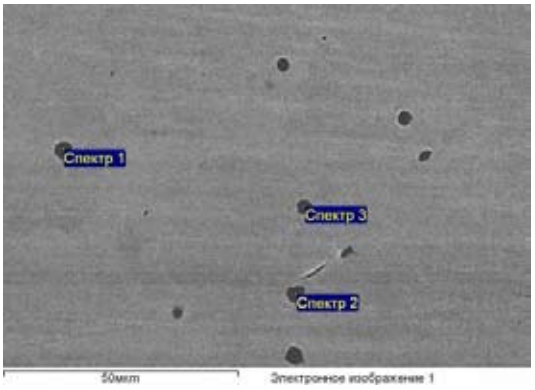


в

Рис. 3. Микрофотографии зоны деградации анодов из сплавов с высоким содержанием железа: а, б – оптическая микроскопия, в – электронная микроскопия

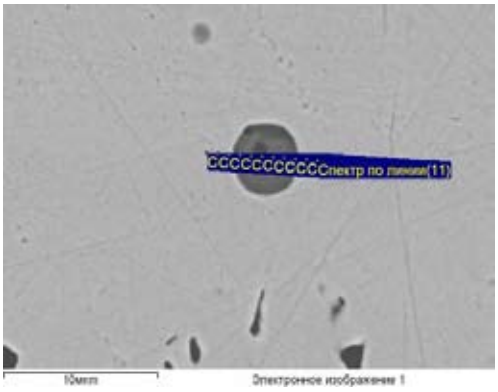
ленный электролит [1]. Как было показано выше, вначале мигрируют атомы электрохимически активного металла, расположенные ближе к поверхности раздела металл-электролит, в том числе путем анодного растворения наиболее электроотрицательного элемента (железа), создавая градиент концентрации, который обеспечивает диффузию атомов из глубины слоев к поверхности [15]. В результате этого появляются вакансии, и в поверхностном слое анода образуются поры вакансионного происхождения, проявляющиеся на микроструктуре образцов в виде пористости. В приповерхностных зонах образцов возникает широкая зона канально-диффузионной пористости (рис. 3), которая в некоторых случаях может распространяться на всю толщину анодного образца. На рис. 3 представлены лишь типичные картины рассматриваемого дефекта.

Электронно-микроскопические исследования выполнены на электронном микроскопе EVO 50XVP с энергодисперсионным микрорентгеноспектральным анализатором INCA Energy 350. Использование электронно-микроскопического анализа позволяет, наряду с изучением структурного состояния исследуемого объекта, получать сведения о химическом составе



Спектр	O	Fe
Спектр 1	51.65	48.35
Спектр 2	46.76	53.24
Спектр 3	51.13	48.87

Рис. 4. Результаты электронно-микроскопических исследований образца анода, изготовленного из высокожелезистого сплава



Спектр	O	Fe	Co	Ni
Спектр 1		23.44	57.32	19.24
Спектр 2		22.98	56.01	21.00
Спектр 3	22.66	23.30	40.42	13.62
Спектр 4	57.61	38.06	4.33	
Спектр 5	58.52	41.48		
Спектр 6	48.97	36.90	10.43	3.70
Спектр 7	57.32	40.17	2.51	
Спектр 8	57.10	38.74	4.16	
Спектр 9	22.51	26.37	38.02	13.10
Спектр 10		22.66	56.49	20.85
Спектр 11		22.24	56.68	21.08

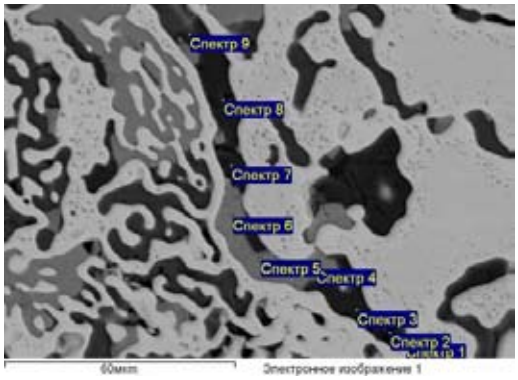
Рис. 5. Результаты электронно-микроскопических исследований образца анода, изготовленного из высококобальтового сплава

веществ в микрообъемах, а по выраженной в атомных процентах концентрации определять возможный фазовый состав и формулу химического соединения, образующегося в рассматриваемой системе (рис. 4, 5).

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры поверхности анодов позволили выявить особенности разрушения материала в условиях высокотемпературного электролиза. Важнейшей особенностью микрообъемов твердого раствора, находящегося в непосредственной близости от границы с зоной начала деградации, является наличие в нем значительного количества кислорода (47-53 %). На результатах электронно-микроскопических исследований (рис. 4, 5) представлены участки в зоне перехода: сплав-деградационный слой, и результаты микрорентгеноспектрального анализа включений, образующихся в этой зоне.

Результаты анализа, представленные на рисунках, показывают, что в зоне внутренней деградации металлического слоя обнаружены оксиды железа, как в системе Fe-Ni-Co (рис. 5), так и в системе Fe-Ni-Cu (рис. 4). По выраженной в атомных процентах концентрации элементов можно определить, что образующийся оксид является вюститом – FeO.

На рис. 5, кроме того, показан выход на поверхность деградационного канала, анализ которого проводился с помощью функции «спектр по линии». Анализ показал, что в приграничных



Спектр	B стат.	F	Na	Al	Fe	Co	Ni
1	Да	35.06		9.19	20.59	18.13	17.03
2	Да	79.13		20.11	0.76		
3	Да	80.77		18.85	0.38		
4	Да	75.50			24.50		
5	Да	77.33		6.20	16.48		
6	Да	76.16			23.84		
7	Да	80.82		19.18			
8	Да	80.98		19.02			
9	Да	69.99	7.48	9.05	13.48		

Все результаты в атомных %

Рис. 6. Результаты электронно-микроскопических исследований образца анода, изготовленного из высокожелезистого сплава, после электролитических испытаний

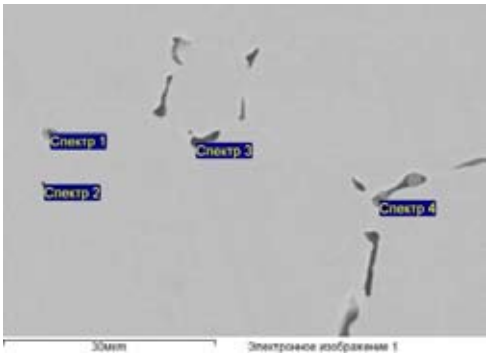
зонах обнаружены только элементы сплава анода (спектры 1, 2, 10, 11). По периметру канала (спектры 3, 9) зафиксированы кислород и элементы сплава, в средней части (спектр 5) – оксид железа FeO. Причем со стороны сплава содержание железа вблизи межфазной поверхности снижено, что отвечает представлениям о диффузионном выносе железа в зону взаимодействия с расплавом электролита.

Анализ деградационных каналов на границе металл/деградационный слой показал, что каналы полностью заполнены компонентами электролита и фторидами компонентов анодного сплава, преимущественно фторидами железа, соотношение фтора и железа в которых соответствуют формуле FeF_3 (рис. 6).

Подтверждением тому, что идет реакция фторирования через предварительное образование оксида металла, является то, что методом электронной микроскопии на острие канала фиксируются оксиды железа (FeO), а по сечению канала – элементы, входящие в состав криолита, и фториды железа (FeF_2, FeF_3) (рис.7).

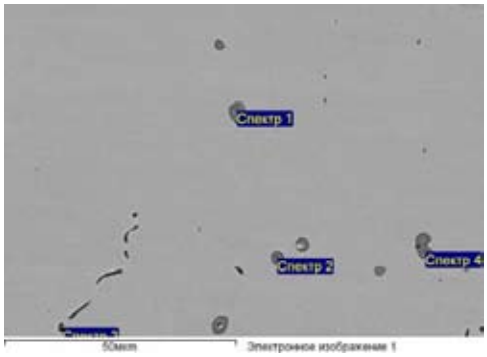
Электронно-микроскопические исследования подтверждают, что разрушение анодного сплава идет по механизмам диффузионно-канальной деградации. На границе формирующегося канала в анодном сплаве с электролитом постоянно поддерживается комплекс условий, при котором возможна следующая цепочка превращений: образование на поверхности металла пленки активного кислородного комплекса, его диссоциация по двум механизмам, рассмотренным выше: взаимодействие приповерхностных атомов железа с кислородом в результате одного из направлений диссоциации активного кислородного комплекса – возникновение градиента концентрации по железу в приповерхностной зоне слоя и вызванный этим градиентом диффузионный избирательный массоперенос атомов железа из глубинных слоев к реакционной поверхности – образование в металле анода вблизи межфазной границы пористости по вакансионному механизму – реакция окисления железа из анодного сплава – фторирование оксида железа – вынос железа в виде фторидов в жидкий расплав с частичным его сохранением в виде индивидуальной фазы в канале – углубление канала – заполнение поры электролитом.

Образование канальной пористости связано с диффузионными и кинетическими процессами, происходящими на аноде при электролизе. На начальных этапах разрушения (вакансионная пористость, образование пленки кислорода и активного кислородного комплекса непосред-



Спектр	O	F	Na	Al	Fe	Co	Ni
1	51.74				48.26		
2					77.41	4.79	17.80
3		57.60	7.40	8.74	23.06		3.19
4		57.63			34.42	1.72	6.22

Все результаты в атомных %



Спектр	O	F	Na	Al	Fe	Co	Ni
Спектр 1	51.46				48.54		
Спектр 2	50.95				49.05		
Спектр 3		33.08	6.42	6.18	40.85	7.65	5.82
Спектр 4	47.13				52.87		

Рис. 7. Результаты электронно-микроскопических исследований образца анода, изготовленного из высокожелезистого сплава

ственно на поверхности анода) преобладают процессы реакционной диффузии. Физическая диффузия через твердый раствор играет роль сопутствующих процессов, дополнительно содействующих (но не определяющих) развитию (распространению) зоны коррозионного разрушения от поверхности вглубь анода. По мере углубления канала уменьшается его сечение, а следовательно, возрастает плотность тока в нем, поскольку при образовании канала ток течет вдоль этого канала, что увеличивает его плотность. Степень концентрирования тока на острие канала будет тем выше, чем тоньше каналы и степень их проникновения вглубь анода относительно исходной анодной поверхности. Острия являются основными точками отрицательного заряда, и на них локализуется выделение кислорода. Повышенная плотность тока на «острие» деградационных каналов приводит к тому, что в этих областях происходит наиболее раннее образование оксида железа, затем его фторирование на основе взаимодействия с AlF_3 и вынос железа из зоны реакционного взаимодействия в расплав.

Поскольку канал постоянно заполняется фторидно-глиноземным расплавом, то в тонких вершинах каналов выделение кислорода и последующее фторирование идет с большими скоростями, превышающими скорость физической диффузии через тело твердого металлического анода. Таким образом, скорость каналообразования определяется кинетикой реакционной диффузии образования FeO.

Выводы

1. Металлографически показано, что степень проникновения продуктов коррозии вглубь анодов из многокомпонентных металлических сплавов, содержащих железо, в условиях электролиза высокотемпературных фторидных расплавов превышает степень коррозионного разрушения без наложения электрического тока за один и тот же промежуток времени. При параллельных опытах показано, что скорости коррозионного разрушения превышают скорости проникновения продуктов коррозии в сплавы в условиях физической диффузии через твердый раствор.

2. Предложен механизм коррозионного разрушения металлических анодов, в основе которого лежат процессы реакционной диффузии с образованием метастабильного оксида железа и его фторирования компонентами электролитного расплава.

3. Предложенный механизм получил экспериментальное подтверждение методами электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа.

Статья опубликована при поддержке Программы развития Сибирского федерального университета, включая финансовую поддержку по конкурсу антикризисных научных проектов 2009 г.

Список литературы

1. Pawlek R.P. Inert anodes: an update // Light Metals 2002. Ed. J. L. Anjier (TMS, Warrendale, Pa). P. 449-460.

2. Дроздова Т.Н. Моделирование процессов анодного разрушения поверхности жаростойких сплавов / Т.Н. Дроздова, В.В. Батурова, Ю.В. Ким // Сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. ГОУ ВПО «ГУЦМиЗ». – Красноярск, 2006. – С. 95.

3. Алюминий Сибири 2005: Сборник научных статей // Сборник докладов XI международной конференции. Красноярск: Бонакомпани, 2005.

4. Пат. 6913682 USA, МКИ c25c003/08. Cells for the electro winning of aluminum having dimensionally stable metal-based anodes. [electronic resource] / J. J. Duruz, V. de Nora, O. Crottaz, № 303285; заявл. 25.11.02, опубл. 05.07.05.

5. De Nora oxygen evolving inert metallic anode, T. Nguyen, V. de Nora, Light Metals (TMS) 2006, p.385.

6. Semi-vertical de Nora inert metallic anode, V. de Nora at al., Light Metals (TMS) 2007, p. 501.

7. US patent № 6913682 «Cells for the electro winning of Al having dimensionally stable metal-based anodes», Duruz, de Nora, Moltech Invent, 2005.

8. De Nora V., Inert anodes are knocking at the door of aluminum producers, CRU annual meeting [Текст] / V. de Nora // London, 26 June, 2001.

9. Лындина Е.Н. Изучение механизма разрушения сплавов системы Fe-Ni-Co в коррозионной среде [Текст] / Е.Н. Лындина, В.С. Биронт, Т.Н. Дроздова, С.В. Пономарева// Современные технологии освоения минеральных ресурсов: сб. материалов 7 – й Международной науч. техн. конф. / Под общ. ред. В.Е. Кислякова. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – Ч. II. – С. – 230-233.

10. Дроздова Т.Н. Порообразование в никелевых сплавах, используемых как материал инертного анода при высокотемпературном электролизе [Текст] / Т.Н. Дроздова, В.В. Батурова, Ю.В. Ким, А.Л. Войнич, Д.А. Симаков // Алюминий Сибири – 2006 г.: Сб. научн. статей / Красноярск: «Бонакомпани», 2006. – С. 151-153.

11. Борисоглебский Ю.В. Металлургия Алюминия [Текст]: учебное пособие / Ю.В. Борисоглебский, Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис и др. – 2-е изд. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 2000. – 438 с.

12. Смирнов В.Н. Взаимодействие атомов железа с молекулярным кислородом [Электронный ресурс]: Физико-химическая кинетика в газовой динамике // Режим доступа: www.chemphys.edu.ru/pdf/2009-06-08-001.pdf

13. Новиков В.М., Игнатьев В.В., Федулов В.И. Жидкосолевые ЯЭУ. Перспективы и проблемы. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 157 с.

14. Shi Zhong-ning, XU Jun-Li, Qui Zhu-xian, Iron-nicel anodes for Aluminum Electrolysis, [Text] // Light Metals (TMS). – 2004.

15. Ким Ю.В, Дроздова Т.Н., Симаков Д.А.Хромосодержащие жаростойкие сплавы как материалы инертного анода при электролитическом получении алюминия // Алюминий Сибири: Сборник докладов XI международной конференции. – Красноярск: Бонакомпани. – 2005. – С. 140 – 148.

16. Биронт В.С. Особенности окисления трехкомпонентных сплавов на основе системы железо-никель-кобальт / В.С. Биронт, Т.Н. Дроздова, И.В.Блохин, Е.Н. Лындина, И.С. Якимов, С.В. Пономарева, А.О. Гусев, Д.А. Симаков // Journal Siberial Federal Univercity. Engineering & Technologies 2(2009 2) p.139 – 150

Simulation and Experimental Study of the Mechanism of Degradation Channel-Diffusion of Due to High Temperature Corrosion of Anode Metal Alloy

Elena N. Lyndina[a], Tatyana N. Drozdova[a], Svetlana V. Ponomareva[a], Vitaly S. Biront[a], Alexander O. Gusev[b], Dmitry A. Simakov[b]

[a] Siberian Federal University, 79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

[b] Engineering & Technology Center, «RUS-Engineering» LLC Krasnoyarsk Office, 37 Pogranichnikov st., Krasnoyarsk, 660111 Russia

Corrosion attack of metal alloys used as anodes during aluminum electrolysis is investigated. The mechanism of destruction, which is based on the interaction of the metal surface with active oxygen liberated at the anode during electrolysis, is discussed. Further interaction of unstable oxide with the molten fluorides leads to the fluorination of the metal oxide and its removal into the electrolyte. The mechanism of the process examined is proposed and experimentally confirmed. It is shown that the reaction diffusion and the chemical interaction of iron with oxygen are processes that result in the high rate of degradation.

Keywords: corrosion, the anodes, the mechanism of destruction, oxides.