

УДК 669.71

Коррозия железосодержащих анодов при электролизе алюминия

**Е.Н. Журавлева^а, Т.Н. Дроздова^{а*},
С.В. Пономарева^а, С.Д. Кирик^{а,б}**

^а *Сибирский федеральный университет*

Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

^б *Институт химии и химической технологии СО РАН
Россия 660036, Красноярск, Академгородок 50/24¹*

Received 07.12.2012, received in revised form 14.12.2012, accepted 21.12.2012

На основе данных сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и спектроскопии рассматривается коррозия двухкомпонентных сплавов на основе железа, используемых в качестве анода при высокотемпературном электролизе криолитоглиноземных расплавов.

Ключевые слова: электролитическое получение алюминия, электролиз глинозема, металлические инертные аноды, механизм коррозии.

Введение

Исследования по инертным анодам связаны с одним из основных направлений модернизации современной алюминиевой промышленности [1]. В мире проводятся многочисленные исследования материалов, которые могут выступать в качестве инертных анодов. В широкомасштабных исследованиях рассмотрено большое количество керамических, металлокерамических и металлических материалов [2-4]. Наиболее перспективны с экономической и технологической точек зрения металлические сплавы из-за относительной простоты изготовления, высокой механической прочности и низкого электрического сопротивления. Главным недостатком металлических анодов является коррозия в криолитглиноземном расплаве (КГР) в условиях анодной поляризации.

С позиции стоимости и технологии изготовления преимущество имеют сплавы на основе железа. Для повышения коррозионной стойкости и жаростойкости сплавов на основе железа вводят следующие легирующие элементы: Ni, Cu, Cr, Al. Механизмы коррозионного разрушения анодов исследовались в отечественной и зарубежной литературе [5-7]. Однако многие важные детали разрушения остаются непонятными, например механизм химической коррозии, роль выделяющегося кислорода в коррозии анода, условия образования шпинельных фаз в приэлектродной области, механизм миграции железа с поверхности анода и некоторые другие.

* Corresponding author E-mail address: dtn3101@bk.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

Дальнейшее совершенствование материала анода требует уточнения упомянутых деталей и в целом механизма коррозионного разрушения.

В настоящей статье на примере двухкомпонентных сплавов железа с Ni, Cu, Cr, Mn, Al, Ti уточняется механизм коррозии железной основы анода. Опираясь на результаты рентгенофазового анализа поверхностных слоев, образующихся на аноде, данные сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа, сформулирована гипотеза о значении электрохимической поляризации анода как исходного процесса коррозии. На основании полученных результатов предложен механизм коррозии, протекающей на аноде.

Экспериментальная часть и методы исследования

Электролиз проводили в лабораторных условиях в электрохимической ячейке с вертикальными электродами [8]¹. В качестве анодов применяли цилиндрические стержни диаметром 8-10 мм, длиной 80-150 мм, полученные методом литья. Аноды изготавливали из сплавов, составы которых приведены в табл. 1. В работе были проведены исследования по определению влияния легирующих элементов Ni, Cu, Cr, Al, Mn, Ti, которые вводили в количестве 10 масс. %, на коррозионную стойкость анодов. Анод, состоящий из технически чистого железа, использован в качестве сравнения.

Микроструктурный анализ проводили на микроскопе Axio Observer.A1m, Carl Zeiss. Микрошлифы изготавливали на автоматизированных шлифовально-полировальных станках Saphir 520, Germany и расходных материалах фирмы Lam Plan, France по методикам, представленным ООО «Митэла». Съёмку рентгенограмм для определения фазового состава осуществляли на рентгеновском дифрактометре D6000 «Shimadzu». Микрорентгеноспектральный анализ был выполнен на растровом электронном микроскопе (РЭМ) EVO 50 HVP (Carl Zeiss) с энергодисперсионным анализатором INCA Energy 350 (Oxford Instruments) при токе 200-230 pA и ускоряющем напряжении 20 кВ.

Результаты и обсуждение

Исследование коррозии анодов при электролизе прослеживали на группе образцов электродов из сплавов на основе железа с добавлением легирующих элементов. Вследствие того что

Таблица 1. Составы сплавов

Номера образцов	Легирующие элементы		Концентрация Fe, масс. %
	элемент	концентрация, масс. %	
Ж100	-	-	100
Н10	Ni	10	90
М10	Cu	10	90
Х10	Cr	10	90
Мн10	Mn	10	90
А10	Al	10	90
Т10	Ti	10	90

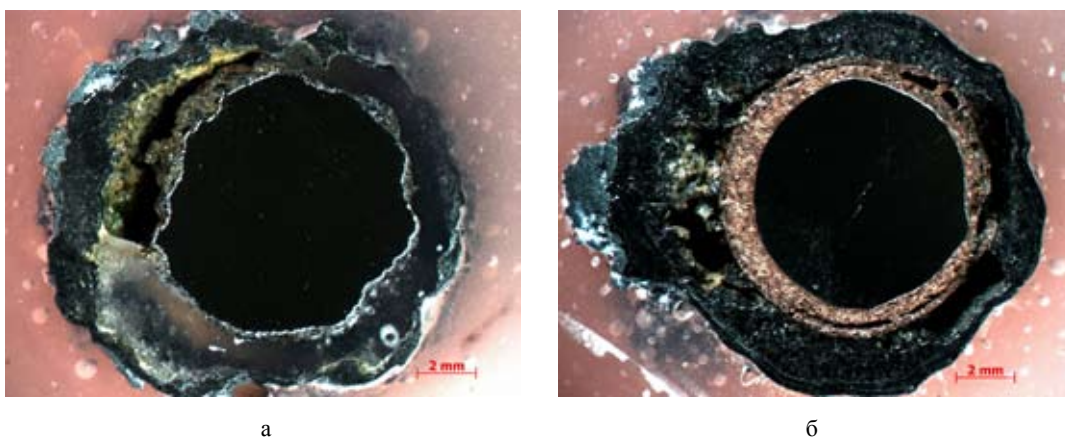


Рис. 1. Шлифы образцов анодов Ж100 (а), М10 (б)

основу исследуемых сплавов (90 масс. %) составляет железо, в работе особое внимание уделено поведению железа в условиях электролиза. Для оценки коррозионного разрушения анодов проводили анализ внешнего вида, макро- и микроструктурные исследования поперечного сечения образцов до и после электролитических испытаний.

При извлечении анода из расплава вокруг него сохраняется бесформенный слой, являющийся результатом кристаллизации КГР, состоящий, по-видимому, из нерастворимых продуктов электролиза и коррозии. Метод рентгенофазового анализа (РФА) позволяет оценить фазовый состав образующихся внешних слоев.

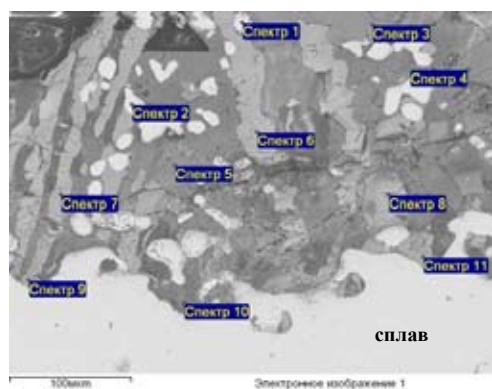
По данным (РФА), приэлектродный слой в основном состоит из закристаллизовавшихся компонентов электролита независимо от состава сплава анода. Среди «неэлектролитных» фторидов следует отметить надежно определяемую фазу FeF_2 (6-10 %). Фторидных фаз легирующих элементов (за исключением алюминия) в исследуемых образцах не обнаружено.

Оксиды железа (II, III) содержатся во всех проанализированных образцах. Гематит (Fe_2O_3) – конечная форма окисления. Его содержание меняется в широком интервале от 3 (для А10) до 44 % (для Ж100). Часть оксидов железа представлена в виде фаз со структурой шпинели: FeAl_2O_4 и Fe_3O_4 , $\text{Me}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$. В слоях, закристаллизовавшихся вокруг анода, также были зафиксированы другие фазы, включающие легирующие компоненты: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7-12 %), FeCr_2O_4 (6 %), NiO (0,5 %), Cu (0,5 %), $\text{Fe}_{2,50}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ (10 %), MnO_2 (1 %).

Образцы анодов после электролиза для более детального изучения состава слоев подвергались микрорентгеноспектральному анализу. На рис. 1 представлены снимки шлифов образцов Ж100 (100 % Fe), М10 (90 % Fe-10 % Cu), полученные на оптическом микроскопе.

На рис. 1 хорошо видно центральную металлическую часть анода, не подвергшуюся коррозии. Металлическая часть окружена достаточно толстым кольцом продуктов коррозии и продуктов электролиза. Неравномерность слоя продуктов деградации, по-видимому, вызвана локальными неоднородностями в сплаве анода. Электронно-микроскопические снимки (рис. 2, 3) подтверждают наличие таких неоднородностей.

На рис. 2 а дана структура РЭМ приэлектродного слоя анода Ж100. Неровная граница металла, а также наличие отдельных металлических областей в приповерхностном слое

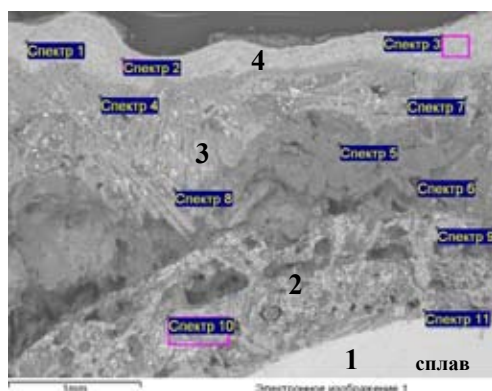


а

Спектр	O	F	Na	Al	K	Ca	Fe
1							100.0
2							100.0
3	62.23			25.20			12.56
4		77.99	0.73	13.20	3.99	0.25	3.85
5		75.10	6.17	9.52	1.68	0.65	6.89
6		78.07		0.45			21.48
7		79.98		0.36			19.66
8		75.64		1.41			22.95
9		75.30		0.58			24.11
10		72.21	10.99	10.37	0.58	2.42	3.43
11		77.56					22.44

б

Рис. 2. Результаты рентгеноспектрального микроанализа: а – электронно-микроскопический снимок, точками и прямоугольниками обозначены места проведения микроанализа; б – результаты элементного МРСА образца Ж100



а

Спектр	O	F	Na	Al	K	Fe	Cu
1	49.18			8.85		41.98	
2	49.43			7.06		43.51	
3	50.21			7.80		41.99	
4	33.42	27.97		17.59		21.02	
5		76.11	1.01	13.22	4.94	4.71	
6		75.70	0.79	13.27	5.07	5.17	
7		76.25		0.94	0.56	22.23	
8		74.45				25.55	
9		71.80		1.02		27.18	
10	8.77	59.99		8.02	1.23	11.52	10.46
11	8.46	56.67		4.52		17.11	13.23

б

Рис. 3. Результаты рентгеноспектрального микроанализа: а – электронно-микроскопический снимок, точками и прямоугольниками обозначены места проведения микроанализа; б – результаты элементного МРСА образца М10

(спектры 1, 2) иллюстрируют неравномерную коррозию. Непосредственно у поверхности металла обнаруживается фторид железа – FeF_2 (спектры 9, 11) и области, заполненные электролитом (спектр 10). Вблизи поверхности анода зафиксировано значительное количество катионов Na^+ , K^+ , Ca^+ , Al^{3+} . Микроанализ также фиксирует фтор, но не обнаруживает кислород. Очевидно, что проникновение катионов на поверхность металлической части анода возможно только в составе крупных анионных комплексов. Слой фторида железа распространяется от металлической поверхности (спектры 6, 7, 8) к краю образца на глубину около 60 мкм. Спектры 4, 5 по составу соответствуют фториду алюминия (AlF_3) с небольшим содержанием компонентов электролита и фторида железа. В периферийной области (спектр 3) наблюдаются оксиды, вероятно, в форме шпинели FeAl_2O_4 . После слоя фторидов наблюдаются оксиды (спектр 3), судя по данным РФА, в форме шпинели FeAl_2O_4 и гематита. В целом слои вокруг анода не обладают однородностью и разделяются на области с различным хи-

мическим составом, включая металлические фрагменты коррозионного разрушения анода (спектр 1 и 2).

В строении слоев, образованных на поверхности анода М10, отчетливо выделяются отдельные кольцевые зоны. При большем увеличении детализация зонального строения усиливается и можно различить, по крайней мере, четыре зоны: 1, 2, 3, 4 (рис. 3 а).

Внешняя граница 4 на аноде состоит из сплошного оксидного слоя (спектры 1-3), вероятно, представляющего комбинацию шпинельных фаз и гематита. Медь на внешней границе и внутренних зонах не обнаруживается. Прилегающая к металлу внутренняя пористая деградационная зона 2 является результатом селективного анодного растворения. Она представляет собой мелкую «сетку-губку» металлической фазы, состоящей из меди и оксида меди, в ячейках которой находятся фторид железа, фторид алюминия и небольшое количество электролита (спектры 9, 10, 11). Металлические фрагменты «губки» сменяются сплошными слоями оксидов и фторидов. В целом можно заключить, что разрушение образца М10 идет по участкам металла, обогащенным железом. Железо в форме фторида выносится к периферии. Прилегающий к пористому слою сплошной слой содержит солевую смесь фторидов: фторид алюминия, фторид железа и компоненты электролита (спектры 5, 6). Далее происходит обеднение фторидом алюминия и следующий слой в основном состоит из фторида железа (спектры 7, 8).

Подобные результаты выявлены на всех исследованных образцах. Данные электронной микроскопии подтверждают, что разрушение анода вызвано проникновением на границу электрод/электролит и его взаимодействием с поверхностью анода с образованием фторида железа и фторида алюминия. По мере уширения слоя фторида железа происходит его взаимодействие с оксифторидными частицами расплава с образованием фаз со шпинельной структурой и на окончательной стадии – формирование гематита, который локализуется во внешней приэлектродной зоне.

Легирующие элементы, вводимые в сплавы на основе железа в количестве 10 масс. %, проявляют различную активность при коррозии анода. Введение в сплав электроотрицательных элементов, таких как алюминий, титан и хром, приводит к активному растворению металлической основы сплава с образованием большого количества оксидов и шпинелей на основе этих элементов, составляющих до 70 % состава поверхностного слоя. Алюминий при взаимодействии с оксифторидными ионами, помимо шпинелей и простых оксидов, приводит к образованию фторидов алюминия. Марганец оказывает пассивирующее действие, образуя нерастворимую оболочку оксидов на аноде [1]. Никель переходит в оксидную и фторидную фазы, с меньшими скоростями, чем железо, образуя слой с низкой проводимостью. Медь не взаимодействует с компонентами КГР и не образует оксидов и фторидов.

Таким образом, на основании данных рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа приэлектродной области удастся установить основные стадии коррозионного разрушения анодов из сплавов на основе железа. Вследствие электрохимической поляризации происходит окисление металлического железа в Fe^{2+} на поверхности анода. Образовавшиеся ионы взаимодействуют с проникающим к аноду электролитом. На поверхности анода в виде кристаллической фазы образуется дифторид железа, который взаимодействует с оксифторидными комплексами алюминия, давая железо-алюминиевые шпинели. При дальнейшем окислении железа возникает магнетит и гематит. В

результате продвижения фронта коррозионного разрушения вглубь анода в процессе электролиза образовавшиеся оксидные фазы остаются на поверхности анода, образуя плохо растворимый периферийный слой на электроде.

Работа выполнена в рамках проекта «Электролизер с инертными анодами» при финансовой поддержке ООО «РУСАЛ ИТЦ».

¹ Процесс проводили в гальваностатических условиях при анодной плотности тока 0,5 А/см². Продолжительность эксперимента составляла 10 ч.

Список литературы

- [1] Galasiu I., Galasiu R., Thonstad J. Inert anodes for aluminium electrolysis. 1st edition // Aluminium-Verlag Marketing and Kommunikation GmbH. – Dusseldorf. 2007. P.207
- [2] Блинов В.А., Гладких А.Б., Михалев Ю.Г., Поляков П.В., Попов Ю.Н., Руйга И.Р., Симаков Д.А. Инертные аноды: преимущества, проблемы и экономический анализ внедрения // Алюминий Сибири: Сборник докладов VII международной конференции. – Красноярск: 2001, С. 83-93.
- [3] Kvande H. Inert electrodes in aluminium electrolysis cells // Light Metals 1999. P. 369 – 376.
- [4] Самойлов Е. Н., Лайнер Ю. А., Левашиов Е. А., Рохлин Л. Л., Дашевский В. Я., Рожков Д. Ю. Разработка материалов для малорасходуемых (инертных) анодов // Сб. трудов 3-го Международного конгресса «Цветные металлы». – Красноярск, 2011. С.217-224.
- [5] Дроздова Т.Н., Биронт В.С., Батурова В.В., Ким Ю.В., Войнич А.Л. Моделирование процессов анодного разрушения поверхности никелевых сплавов в условиях высокотемпературного электролиза // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени М.Ф. Решетнева.– Красноярск: – 2006. С.25-29.
- [6] Xiao H. Studies on the corrosion and the behaviour of inert anodes in aluminium electrolysis // Metall. Mater. Trans. B, 27B(2). 1996. P. 185-193
- [7] Antipov E.V., Borzenko A.G., Denisov V.M., Filatov A.Yu., Ivanov V.V., Kazakov S.M., Mazin P.V., Mazin V.M., Shtanov V.I., Simakov D.A., Tsirlina G.A., Vassiliev S.Yu., Velikodny Yu.A., Electrochemical behavior of metals and binary alloys in cryolite-alumina melts // Light metals 2006. P. 403-408.
- [8] Лындина Е.Н., Дроздова Т.Н., Пономарева С.В., Биронт В.С., Гусев А.О., Симаков Д.А. Моделирование и экспериментальное исследование механизма канально-диффузионной деградации при высокотемпературной коррозии металлических анодных сплавов // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии, 2010 2 (2), С.139-150.

The Corrosion of Iron Content Anodes at Aluminium Electrolysis

**Elena N. Zhuravleva^a, Tatyana N. Drozdova^a,
Svetlana V. Ponomareva^a and Sergey D. Kirik^{a,b}**

^aSiberian Federal University,

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^bInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

50/24 Academgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

The corrosion of iron contenting anodes in high-temperature cryolite alumina melt at electrolysis is considered on the basis of X-ray diffraction, X-ray fluorescence, SEM data.

Keywords: electrolytic production of aluminum, alumina electrolysis, metal inert anodes, corrosion mechanism.
