

**Бабкин В.Г., Черепанов А.И., Малявко А.Н.**  
**V.G. Babkin, A.I. Cherepanov, A.N. Malyavko**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ЛИТОГО СПЛАВА ДЛЯ МАЛОРАСХОДУЕМЫХ АНОДОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ**

### **RESEARCH AND DEVELOPMENT OF CAST ALLOYS FOR SLOWLY OXIDIZED SACRIFICIAL ANODES IN ALLUMINIUM ELECTROLYTHIC BATHS**

**Бабкин Владимир Григорьевич** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Литейное производство и обработка металлов давлением» Сибирского федерального университета, г. Красноярск. [lpiomd@mail.ru](mailto:lpiomd@mail.ru)

**Mr. Vladimir G. Babkin** – Doctor of Engineering, Head of the Department of Foundry Engineering and Metal Forming, Siberian State Federal University, city of Krasnoyarsk. [lpiomd@mail.ru](mailto:lpiomd@mail.ru)

**Черепанов Александр Иванович** – кандидат технических наук, доцент кафедры «Литейное производство и обработка металлов давлением» Сибирского федерального университета, г. Красноярск. [lpiomd@mail.ru](mailto:lpiomd@mail.ru)

**Mr. Alexander I. Cherepanov** – Doctor of Engineering, lecturer at the Department of Foundry Engineering and Metal Forming, Siberian State Federal University, city of Krasnoyarsk. [lpiomd@mail.ru](mailto:lpiomd@mail.ru)

**Малявко Анатолий Николаевич** – магистрант Сибирского федерального университета, г. Красноярск. [lpiomd@mail.ru](mailto:lpiomd@mail.ru)

**Mr. Anatoly N. Malyavko** – MA student of the Siberian State Federal University, city of Krasnoyarsk. [lpiomd@mail.ru](mailto:lpiomd@mail.ru)

**Аннотация:** Объектом исследования являются литые малорасходуемые аноды из жаропрочных сплавов системы Ni-Fe-Cu. В результате исследования были выявлены факторы, влияющие на получение спецсплавов заданного химического состава и литых анодов высокого качества по плотности, жаропрочности и коррозионной стойкости. В частности, установлено, что повышенное содержание углерода в медь-железо-никелевом расплаве (более 0,2...0,4 % (мас.)) резко снижает жаропрочность сплава и способствует катастрофическому разрушению материала анода при электролизе алюминия. Тестирование 100 А образцов анодов из сплава состава 53 % Cu, 24 % Fe, 23 % Ni, микролегированного церием, в процессе электролиза алюминия показало их стабильность и коррозионную стойкость, что делает перспективным данный материал в качестве основы для дальнейшей разработки инертных анодов экологически чистого процесса электролиза алюминия.

**Summary:** The objects of the study are cast slowly oxidizing anodes made of heat-resisting Ni-Fe-Cu alloys. As a result of the study, factors were revealed that impact the production of specific alloys of ordered composition, and of cast anodes having good density/ heat resistance and corrosion resistance properties. In particular, it was found that increased levels of Carbon in a cupric-iron-nickel melt (more than 0,2±0,4 % (wt.)) reduce heat resistance properties of an alloy and lead to "pest" degradation of the anodic material at electrolytic reduction of aluminum. Testing of 100 A anodic specimens made of an alloy of 53 % Cu, 24 % Fe, 23 % N microalloyed by Ce, proved their stability and corrosion resistance, which ensures a good perspective for this material if used for the development of inert anodes for environmentally friendly aluminum electrolysis.

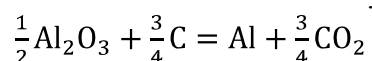
**Ключевые слова:** электролиз алюминия, инертные аноды, жаропрочные сплавы, микролегирование, технология литья, микроструктура анодов, коррозионная стойкость

**Key words:** Aluminum electrolysis, inert anodes, heat resistance alloys, microalloying, metal casting technology, anode microstructure, corrosion resistance.

УДК 621.3.032:669.715

Объем производства алюминия намного опережает выпуск всех остальных цветных металлов. Востребованность алюминия на рынке обусловлена его уникальными физико-химическими свойствами, благодаря которым он нашел применение в электротехнике, авиа- и автостроении, транспорте, строительстве, пищевой промышленности, обороне и т.д. Жесткая конкуренция заставляет компании Запада, Китая и России совершенствовать технологию получения металла и его переработки, особое внимание при этом уделяется экологии производства алюминия.

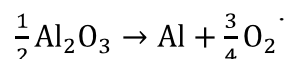
В существующем процессе Холла-Эру применяют углеродные аноды, и в этом случае основная реакция электролиза выражается уравнением



Алюминий выделяется на катоде, а кислород разряжается на аноде, реагирует с материалом анода и удаляется в виде  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  [1]. Отходящие газы содержат также канцерогенные полициклические углеводороды (наиболее известный бензопирен), фториды углерода. Кроме того, производство исходных материалов для анодной массы (кокс, пек) и самих анодов также сопровождается значительным количеством вредных выбросов. Поэтому одной из стратегических задач в производстве алюминия электролизом является создание принципиально новых материалов, новых технологий и конструкций.

Самым значимым и сложным представляется вопрос разработки инертных (малорасходуемых) анодов.

Основная реакция электролиза с инертным анодом имеет вид [2]



Выделяющийся на аноде кислород удаляется в атмосферу или может быть утилизирован. Такой процесс не только лишен экологической опасности в своей основной части, но и, как показывают анализы, способен повысить экономическую эффективность производства.

По оценке Министерства энергетики США переход на инертные аноды может быть реализован, если качество инертных материалов будет отвечать следующим основным требованиям:

- скорость износа (при плотности тока  $0,8 \text{ A}/\text{см}^2$ ) менее  $1 \text{ см}/\text{г}$ ;
- увеличение напряжения поляризации не более  $0,5 \text{ В}$ ;
- падение напряжения в анодном узле не более чем при использовании угольного анода;
- сортность получаемого алюминия не ниже марки А7.

Хотя до настоящего времени нет твердых доказательств о реализации разработки достаточно стойких и полностью удовлетворяющих этим требованиям материалов, патенты и публикации показывают, что компании Alcoa, Novalco, РУСАЛ и другие продолжают проявлять интерес к разработке инертных анодов для алюминиевых электролизеров. В частности, сообщается, что металлический анод (Вероника), где главными компонентами являются железо и никель, а добавками в сплав -  $\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Si}$ , прошел промышленные испытания на электролизере с силой тока  $20 \text{ кА}$ . Анод может служить 6 мес. При этом расход анода на тонну алюминия составляет около  $8 \text{ кг}$ . Внедрение такого анода обеспечивает снижение себестоимости на  $20 \%$  (экономия на материале –  $8 \%$ , на снижении расхода энергии –  $2,5 \%$ , на повышении выхода по току –  $1,5 \%$ , на увеличении срока службы –  $2,5 \%$ , на неуплате налога на выбросы –  $4 \%$ ).

Такого рода эксперименты на протяжении ряда лет проводятся в России (Институты металлургии и материаловедения РАН, МГУ, Институт электрохимии УНЦ РАН и др.) при финансовой поддержке компании РУСАЛ.

Патенты и публикации показывают, что исследования по малорасходуемым анодам были сосредоточены первоначально на металлах, затем на оксидах и их соединениях, позднее – на металло-оксидных композитах и, наконец, – на жаропрочных сплавах, используемых для литья анодов.

В настоящей работе исследуются технологические особенности литья металлических анодов системы Cu-Ni-Fe, а также факторы, влияющие на их качество.

Плавки проводили в печи Таммана в алундовом или в графитовом тиглях. Графитовый тигель применяли для насыщения расплава углеродом. В тигель загружали основные компоненты Cu, Ni, Fe и после расплавления вводили легирующие, модифицирующие добавки (Al, Ce) в соответствии с программой эксперимента. Ce вводили в виде мишметалла с содержанием Ce 50 % в количестве 0,03-0,05 % лигатуры от веса плавки. Алюминий вводили в виде лигатуры Ni-Al50.

При достижении перегрева около 100 °С над линией ликвидус сплав разливали в кокиля, специально изготовленные для анодов, размером  $\varnothing 10 \times 60$  (10 А) и  $100 \times 100 \times 4$  (100 А). Плотность отливок контролировали выборочной фрезеровкой по сечению анодов (см. рис. 1).

Исследование структуры материала образцов проводилось на поперечных травленых микрошлифах. Реактив для травления: азотная кислота - 50 см<sup>3</sup>; уксусная кислота - 50 см<sup>3</sup>. Травитель наносили на поверхность шлифа и после некоторой выдержки промывали в проточной воде.

Интервал кристаллизации сплавов определяли на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449 С (фирмы NETZSCH). Для определения формообразующих размеров кокиля расчет линейной усадки и коэффициента термического линейного расширения проводили аналитическим методом [3]. Стойкость полученных анодов определяли в лаборатории НТЦ РУСАЛ выдержкой в среде электролита под воздействием тока 10 А и 100 А.

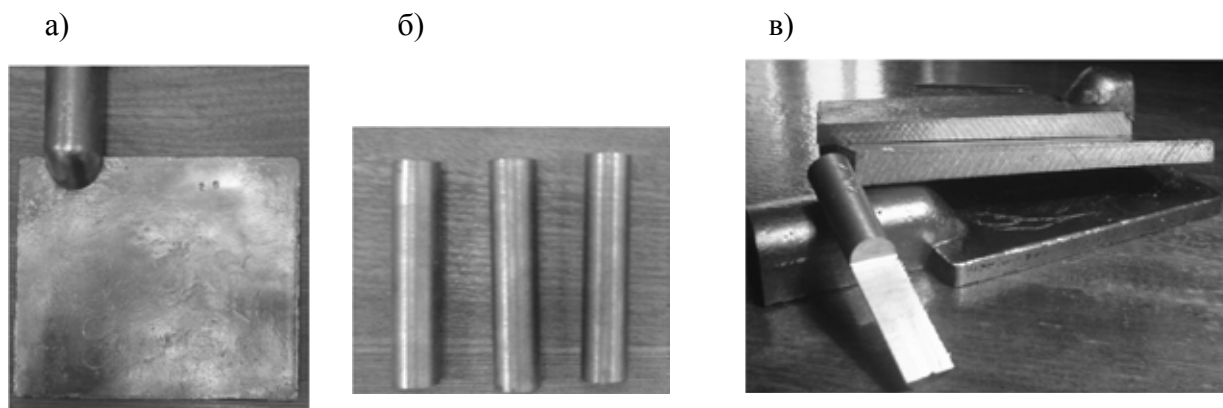


Рис. 1. Аноды для испытаний в электролизерах:

Составы сплавов для исследований и результаты испытаний образцов анодов на опытном электролизере при силе тока 200-400 А приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав и результаты испытаний образцов анодов

Номер образца	C	Fe	Cu	Ni	Al	Sn	Твердость НВ	Состояние после электролиза
2.4;2.12	0,45	23,15	54,3	22,1			110,0	+
3.1	0,04	26,08	9,69	64,36			95,5	-
3.2	1,48	26,21	9,32	63,0			143	-
3.3	0,07	11,60	8,93	73,84	5,41		229	-
3.4	0,42	23,30	51,83	24,25			109	+
3.5	1,18	30,16	38,68	29,99			149	-
3.6	2,13	58	17,91	20,16		1,8	131	-

Примечание - (+) – образец выдержал испытание более 100 ч; (-) – образец разрушился до окончания испытаний

Вначале изучали влияние химического состава сплава на электрохимическую стойкость анодов в среде электролита. Как видно из табл. 1, содержание углерода выше 0,45 % негативно влияет на коррозионную стойкость. Образцы 3.5, 3.2, 3.6 имели содержание углерода 1,18 %; 1,48 %; 2,13 % соответственно. На рис. 2 показаны результаты электрохимических испытаний образцов анодов 10 А. Как отмечено выше, в сплаве образцов на основе железа, легированного Cu и Ni (образец 3.6), содержание углерода составляет 2,13 %. Перлитная составляющая данной стали (эвтектоид) (см. рис. 3, е) имеет температуру плавления 1147 °С, а температура солидус системы Fe-Ni-Cu-C заданного состава значительно ниже и приближается к температуре электролита в электрохимической ячейке.

Образец 3.6 имеет структуру, близкую к структуре жаропрочной стали с интерметаллидным упрочнением. Однако содержание углерода в таких сталях не должно превышать 0,1 %. В нашем случае в результате приготовления высокожелезистого сплава (58 % Fe) в графитовом тигле содержание углерода в сплаве достигло 2,13 %. В структуре такого сплава обнаружен перлит, а избыточная часть углерода представлена в структуре графитом. Естественно, такой сплав не является жаропрочным из-за высокой растворимости углерода в железе, что резко снижает температуру солидуса и повышает диффузионную подвижность атомов при высоких температурах. В результате испытания образцов 10 А анодов произошло их подплавление и увеличение объема, что привело к образованию трещин, налипанию электролита на электрод и его катастрофическому разрушению.

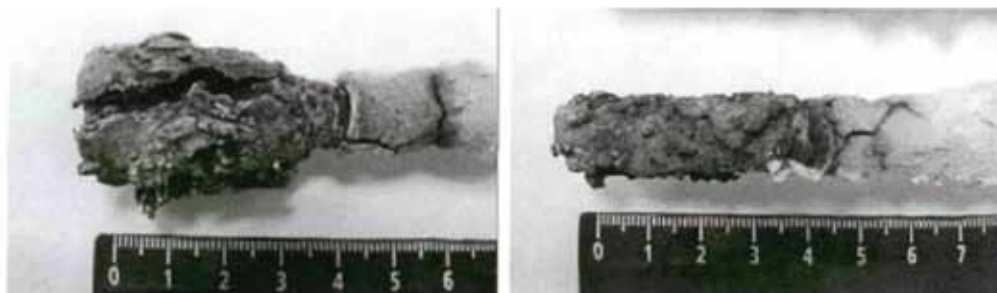


Рис. 2. Деградация цилиндрических 10 А анодов в процессе испытания (образец 3.6)

Известно, что основное упрочнение жаропрочного сплава системы 73Ni-11Fe-10Cu-6Al обеспечивает интерметаллидная  $\gamma'$ -фаза типа  $Ni_3Al$ . Введение алюминия в количестве 5,4 % в нашем случае не дало ожидаемого результата. Микроструктура сплава приведена на рис. 3, в.

Особенностью всех образцов является дендритное строение сплавов, при этом наблюдается дендритная ликвация, характерная для литого состояния. Сплавы на никелевой основе (3.1, 3.2, 3.3, см. табл. 1) представляют собой (матричный) $\gamma$ –твердый раствор, а также  $\gamma'$ -фазу, обеспечивающую основное упрочнение сплавов с высоким содержанием никеля. В частности,  $\gamma'$ -фаза (образец 3.3) представляет собой когерентное с  $\gamma$ -матрицей интерметаллическое соединение  $Ni_3Al$ , имеющее температуру плавления 1385 °С. В структуре образцов из сплавов с повышенным содержанием меди (образец 3.4, 3.5) имеется  $\alpha$ -твердый раствор сложного состава.

Наилучшие результаты электрохимической стойкости показали сплавы системы Fe24 – Cu53 – Ni23, модифицированные церием рис. 4. Известно, что церий не только измельчает зерно, но и распределяется в сплаве преимущественно в приграничных участках. Поэтому введение в расплав малых количеств церия оказывает положительное влияние на жаропрочность сплава. Церий незначительно растворяется в сплавах на основе Ni и Fe и концентрируется в приграничных объемах, замедляя приграничную диффузию. Церий имеет большое сродство к кислороду и образует тугоплавкие оксиды: температура плавления  $CeO_2$  - 3000 К, а  $Ce_2O_3$  - 1963 К, а это очень важно в условиях выделения кислорода при электролизе алюминия с малорасходуемыми анодами.



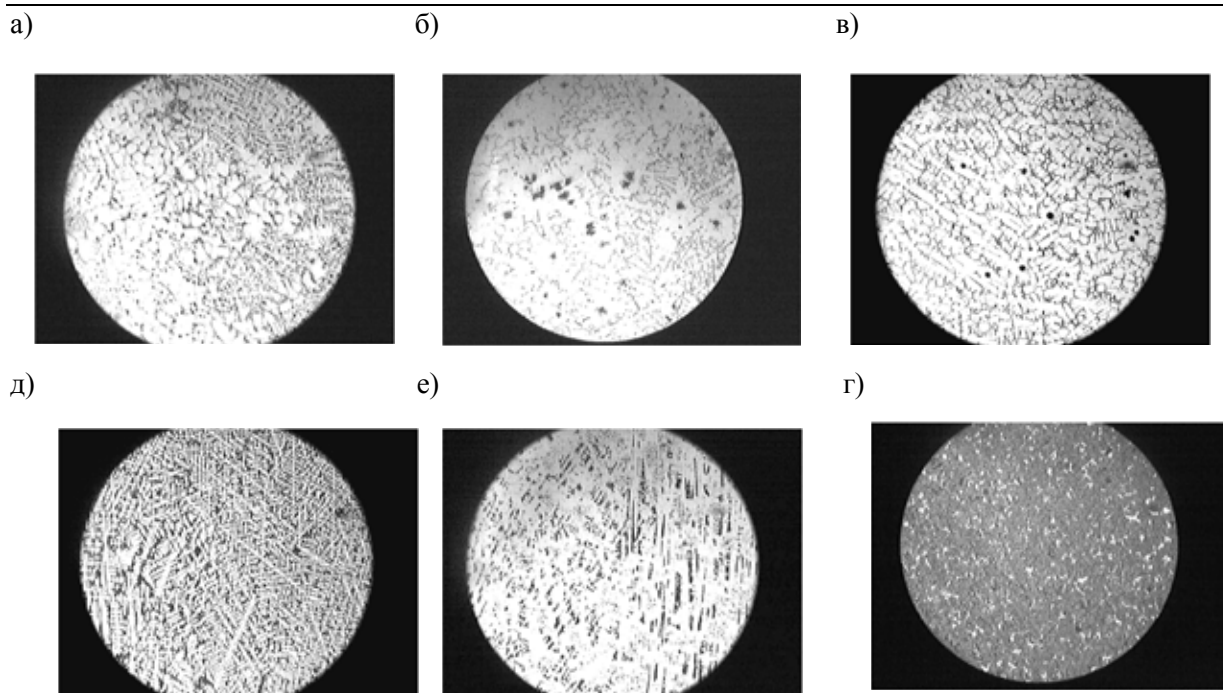


Рис. 3. Микроструктура образцов анодов различного химического и фазового состава: а – образец 3.1  $\gamma$ -твёрдый раствор + включения  $\gamma'$ -фазы; б – образец 3.2  $\gamma$ -твёрдый раствор дендритного строения + выделения второй фазы + включения нерастворившегося компонента; в – образец 3.3  $\gamma$ -твёрдый раствор дендритного строения + эвтектика + округлые инородные включения; г – образец 3.4 дендритные зёрна  $\alpha$ -твёрдого раствора сложного состава + эвтектоид; д – образец 3.5 дендритные зёрна  $\alpha$ -твёрдого раствора + включения округлой формы; е – образец 3.6 перлит + эвтектика + графит

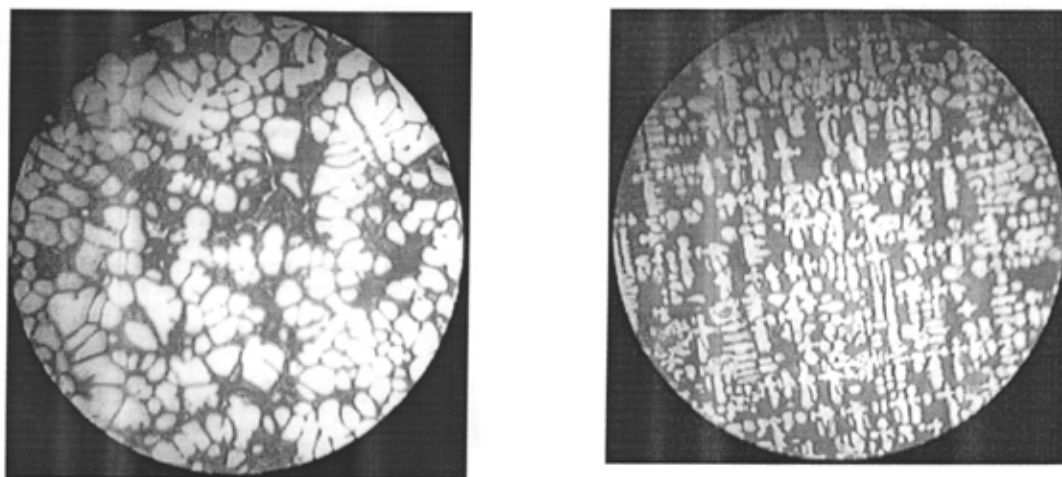
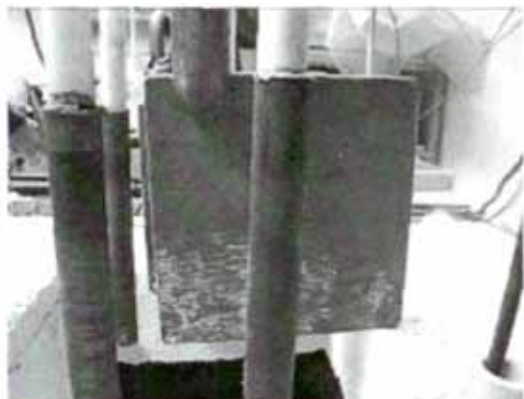


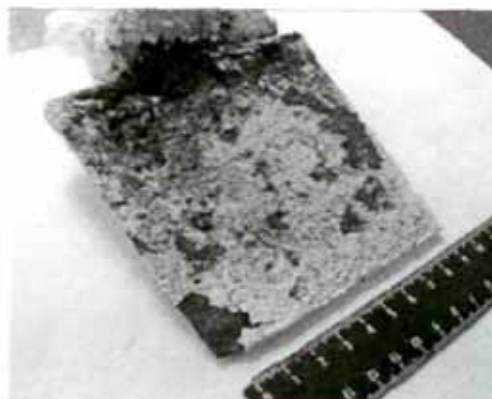
Рис. 4. Микроструктура образцов: а – немодифицированного (плавка 2.12); б – модифицированного Се (плавка 2.4).

Электрохимические исследования проводились в НТЦ РУСАЛ. Для лабораторных исследований были взяты плоские и цилиндрические образцы для электрохимической ячейки на 100 и 10 А соответственно. На рис. 5 показано электрохимическое поведение образцов анода на 100 А и их состояние до и после эксперимента. Как видно из рисунков, потенциал анода в изученных условиях и интервале времени стабилен и не достигает критического значения, когда начинается катастрофически быстрое разрушение материала.

а)



б)



в)

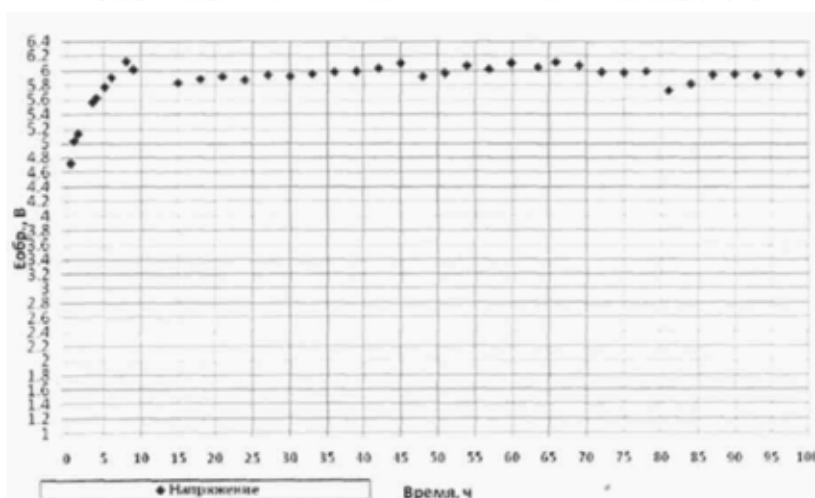


Рис. 5. Динамика изменения состояния и напряжения (в) в процессе электролиза анода до (а) и после (б) эксперимента, образец 3.11, 100 А, состав: 53 Cu; 24 Fe; 23Ni; 0.02 Се

Микроскопические исследования, проведенные в ИЦМиМ СФУ под руководством В.С. Биронта, показали, что разрушение поверхности при электролизе идет с образованием зоны диффузионно-канальной пористости, как и других образцов из сплавов системы Cu-Fe-Ni (см. рис. 6). Особенностью деградационных процессов, выявляемых на рассматриваемом образце, является плоский фронт распространения зоны деградации вглубь образца, что может быть обусловлено высокой степенью дисперсности дендритных кристаллов и чередующихся с ними междендритных пространств. Другой особенностью является относительно одинаковая толщина зоны деградации вдоль всей исследованной поверхности образца (порядка 200 – 250 мкм). Имеющие место поры внутри металлической части анода, даже вблизи фронта распространения деградационной зоны, не проявляют какого-либо ускоряющего влияния на деградационные изменения в структуре. В пределах исследованной поверхности анода не выявлено грубых трещин внутри зоны деградации. Все эти особенности строения зоны коррозионного разрушения можно рассматривать как положительные факторы технологии получения анодов с ускоренной кристаллизацией (заливка жидкого металла в металлическую форму).

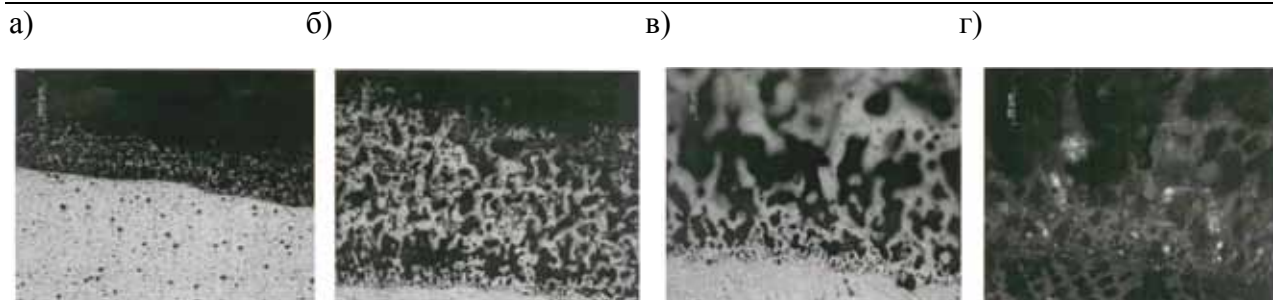


Рис. 6. Микроструктура слоя деградации плоского образца из сплава 3.4:

а, б, в – снимки с последовательным увеличением масштаба;

в, г – снимки одного и того же места:

в – в отраженном свете; г – в режиме DIC

Таким образом, испытания плоских анодов из сплавов 53Cu-24Fe-23Ni с содержанием углерода не более 0,2-0,4 % в процессе электролиза на лабораторной установке показали удовлетворительную коррозионную стойкость и высокую электрохимическую стабильность, в то же время образцы анодов из сплавов с повышенным содержанием железа (60-65 %) и высоким содержанием углерода (до 2 %) имели низкую коррозионную стойкость. В результате исследований установлено, что сплавы с повышенным содержанием меди (53 %) и равным соотношением Fe и Ni могут служить основой дальнейшей разработки малорасходуемых анодов для экологически чистого процесса электролиза алюминия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия / А.А. Костюков, И.Г. Киль, В.П. Никифоров и др. – М.: Металлургия, 1971. – 560 с.
2. Zhang H., De Nora., Sekhar J.A. Materials used in Hall-Heroult cell for aluminum production. TMS, 1994. 108p. (Материалы, используемые в производстве алюминия методом Холла-Эру / Пер. с англ. П.В. Полякова.
3. Черепанов, А.И. Расчет литейной усадки алюминиевых сплавов и композиционных материалов / А.И.Черепанов, В.Г. Бабкин // Технология машиностроения. - 2008. - № 9. - С. 12-14.