

В. С. Биронт, Т. Н. Дроздова, В. В. Батунова, А. Л. Войнич, Ю. В. Ким

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АНОДНОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА**

*Рассмотрены факторы, влияющие на разрушение металлических анодов в условиях высокотемпературного электролиза. Моделирование порообразования объективно отражает реально развивающиеся процессы разрушения никелевых сплавов при электролизе алюминия и позволяет их прогнозировать и регулировать.*

Одним из наиболее крупных потребителей электродов является алюминиевая промышленность. Электроды работают в весьма жестких эксплуатационных условиях (высокой температуры, агрессивной среды в виде расплавленных солей и т. д.), поэтому они должны удовлетворять следующему ряду требований: выдерживать высокую температуру, иметь хорошую электропроводность, малую пористость, обладать хорошей стойкостью против окисления кислородом и разложения различными химическими веществами.

В современной алюминиевой промышленности в качестве материалов анода, удовлетворяющих перечисленным выше требованиям, применяются угольные материалы. Однако их применение сопряжено с определенными недостатками:

- угольный анод расходуется в ходе электролиза и является источником примесей, загрязняющих электролит и металл;
- используемая технология приводит к выбросу в атмосферу вредных газов.

Эти недостатки угольных анодов привели к поиску других материалов – инертных, которые во время электролиза. В качестве инертных анодов могут применяться керамические [1], керамико-металлические [24; 3] и металлические материалы [4; 5]. Металлические аноды обладают целым рядом преимуществ: они легко отливаются в нужную форму и способны вырабатывать поверхностный оксидный слой в ходе электролиза, который защищает тело анода от воздействия криолит-глиноземного расплава [6].

**Методика проведения исследований.** При металлографическом исследовании образцов из жаростойких никелевых сплавов после испытаний в электролитической ячейке в условиях высокотемпературного электролиза алюминия был обнаружен поверхностный пористый многозонный слой [6], причиной формирования которого является коррозионное воздействие электролита (рис. 1).

В основе происходящего поверхностного разрушения (деградации) анодного материала лежат диффузионные процессы. Для моделирования этих процессов, происходящих на поверхности раздела с электролитом, при выносе компонентов

сплава с образованием пористости, было создано программное обеспечение для описания механизма порообразования, приводящего к разрушению анода в условиях высокотемпературного получения алюминия [7].

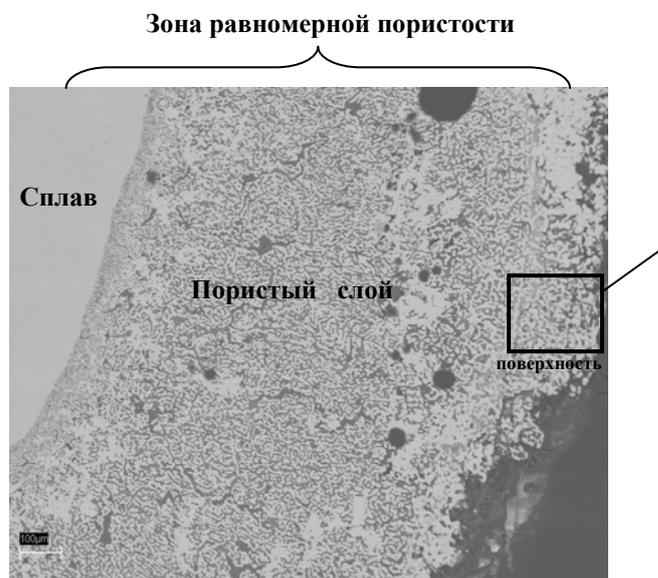


Рис. 1. Микроструктура многозонного пористого слоя

Программа, в основу которой заложено уравнение

$$\theta = \frac{C_{\text{исх}} - C_{x,\tau}}{C_{\text{исх}} - C_{\text{пов}}} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot \tau}}\right), \quad (1)$$

где  $\theta$  – относительная концентрация диффундирующего элемента;  $C_{\text{исх}}$  – исходная концентрация диффундирующего элемента в сплаве;  $C_{x,\tau}$  – концентрация диффундирующего элемента в точке, расположенной на расстоянии  $x$  от поверхности через время  $\tau$ ;  $C_{\text{пов}}$  – концентрация диффундирующего элемента на поверхности сплава;  $x$  – расстояние от поверхности, см;  $\tau$  – время, с;  $D$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с;  $\operatorname{erfc}$  – интеграл вероятности или функция ошибок Гаусса [8], позволяет рассчитать по заданной исходной концентрации компонентов в сплаве и на поверхности раздела с электролитом концентрацию диффундирующего элемента в точке, расположенной на заданном расстоянии от поверхности раздела через

определенный промежуток времени, и рассчитать значения плотности и пористости с построением графиков изменения этих величин.

Согласно уравнению (1), распределение плотности сплава по толщине диффузионной зоны

$$\rho_{x,\tau} = \sum_{i=1}^n C_{i,x,\tau} \cdot \rho_{i,x,\tau} + C_{Ni} \cdot \rho_{Ni}, \quad (2)$$

где  $C_{i,x,\tau} \cdot \rho_{i,x,\tau}$  – произведение концентрации и плотности каждого компонента сплава.

Плотность сплава связана с его пористостью согласно уравнению

$$\delta = \left( 1 - \frac{\rho_{x,\tau}}{\rho_{спл}} \right) \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $\rho_{спл}$  – исходная плотность сплава, г/см<sup>3</sup>.

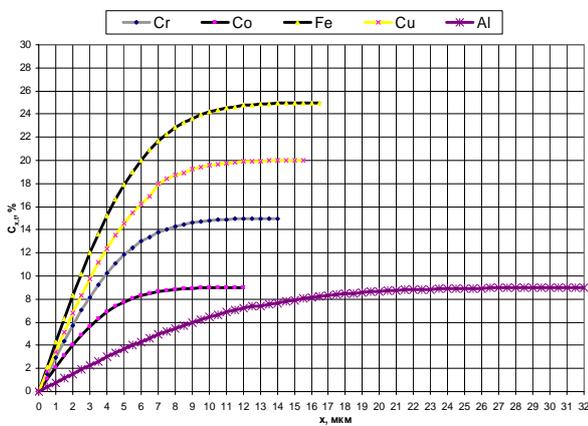
Ниже приведены примеры расчета концентрации, плотности и пористости по сечению диффузионной зоны для сплава экспериментального анода, имеющего следующий химический состав: Ni – 25 %; Fe – 15 %; Cr – 10 %; Co – 10 %; Cu – 5 %; Al – 5 %, при воздействии высокой температуры в течение 7 г (рис. 2).

**Результаты исследований.** Представленная выше зависимость изменения концентрации легирующих элементов (рис. 2, а) позволяет сделать вывод о том, в какой последовательности и на каком расстоянии начинает диффундировать ка-

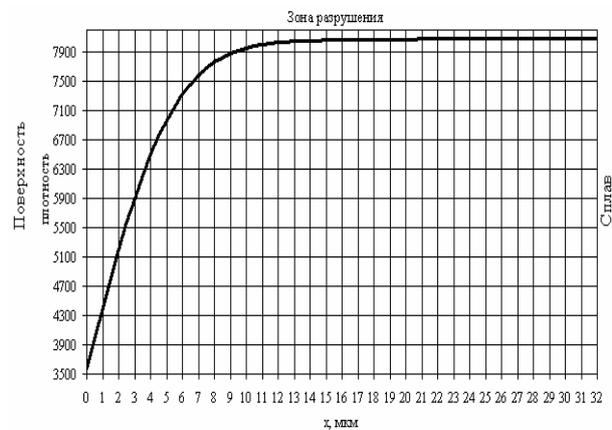
ждый легирующий элемент из глубинных в поверхностные слои сплава при воздействии агрессивной среды. Методика расчета была принята для весьма жестких условий, когда концентрация каждого легирующего компонента на поверхности падает до нуля.

Плотность сплава по сечению зоны разрушения начинает незначительно уменьшаться от границы сплав – зона разрушения, но на расстоянии 12 мкм от поверхности начинается резкое падение значения плотности, поскольку на данном участке разрушения из сплава в результате совместных едионаправленных диффузионных потоков, т. е. происходит наложение диффузионных процессов (рис. 2, б).

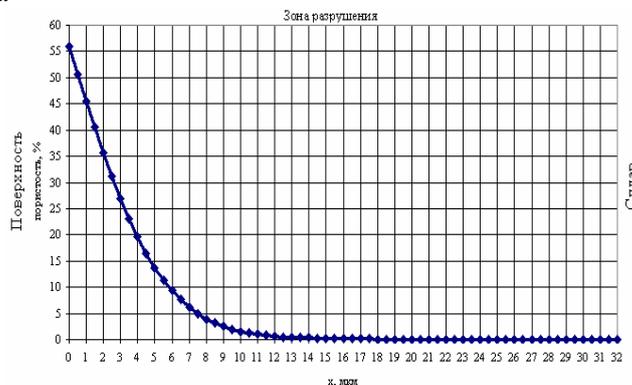
Пористость сплава растет постепенно по мере обеднения твердого раствора легирующими компонентами и при достижении расстояния, на котором в диффузионном выносе участвуют все компоненты, наблюдается резкое увеличение данной характеристики (рис. 2, в). Это связано с тем, что каждый из компонентов сплава имеет различные диффузионные характеристики и образует разный уровень градиента концентраций между поверхностью и сплавом. Поэтому в один и тот же промежуток времени компоненты выносятся из глубинных слоев с различной степенью полноты и с разной скоростью.



а



б



в

Рис. 2. Изменение по сечению диффузионной зоны сплава экспериментального анода концентрации легирующих элементов (а), плотности (б), пористости (в)

Авторами был проведен сравнительный анализ экспериментальных данных и данных, рассчитанных по описанной выше программе.

Микрорентгеноспектральный анализ образцов системы 25 % Ni – 15% Fe – 10 % Cr – 10 % Co – 5 % Cu – 5 % Al после испытаний в условиях электролиза показал наличие в поверхностных слоях некоторого количества элементов, ушедших не полностью (см. таблицу). В реальных условиях имеющиеся в сплаве элементы, обладая разными диффузионными характеристиками, выносятся из сплава с разной полнотой и скоростью, поэтому некоторые из них могут оставаться там в небольшом количестве.

На основании данных таблицы, характеризующих содержание компонентов сплава в поверхностных слоях образца после электролиза, было проведено моделирование процесса разрушения и получены данные изменения концентрации элементов и плотности сплава по толщине деградационного слоя (рис. 3).

По мере приближения к поверхности происходит перераспределение компонентов в слое с формированием пористой металлической зоны (рис. 3, а). В этой зоне концентрация Al падает до нуля, Fe – до 0,49 %, Cr – до 0,95 %, содержание Co также уменьшается (но слабее), концентрация Cu растет по мере обеднения твердого раствора другими компонентами и достигает 11,36 %, остальную часть сплава составляет Ni (см. таблицу).

По мере приближения к расплаву при электролизе в экспериментальном аноде происходит па-

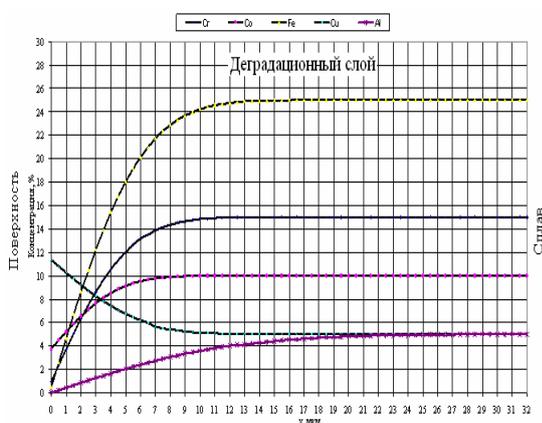
дение плотности сплава (рис. 3, б). Плотность падает постепенно до 12 мкм, а затем наблюдается резкое ее падение, связанное с диффузией компонентов из сплава в расплав. Реальное значение плотности сплава на поверхности больше теоретического, что связано с неполным уходом компонентов в расплав.

Пористость образца анодного сплава после испытаний в электролитической ячейке (рис. 4) на поверхности сплава, на основании расчета по созданной авторами программе, равна 39 % (рис. 4, а), а усредненное значение поверхностной пористости анализируемого образца, определенное по микроструктуре, также составило 39 % (рис. 4, б).

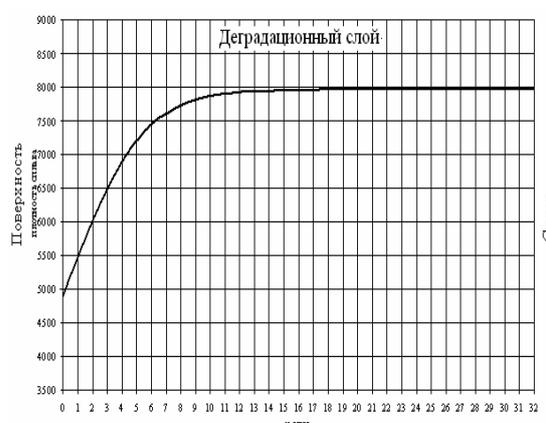
На основании рассмотренных выше процессов, происходящих в микрообъемах деградационного слоя, можно представить механизм развития процесса разрушения металлического анода в условиях электролиза. На начальных этапах работы анода кислород, выделяющийся в процессе электролиза, диффундирует в твердый раствор, образует в нем области, обогащенные кислородом, с возможным химическим взаимодействием с компонентами, имеющими высокое сродство к кислороду (например, алюминием, хромом, железом). Это приводит к уменьшению содержания этих компонентов в поверхностных слоях твердого раствора, создавая градиенты концентрации компонентов между поверхностью и глубинными слоями.

**Содержание легирующих элементов в поверхностных слоях анодного сплава после электролиза**

Элемент	Ni	Fe	Cr	Co	Cu	Al	O (F)
Содержание, масс. %	82,28	0,49	0,95	3,76	11,36	0	1,16



а



б

Рис. 3. Зависимости изменения по сечению диффузионной зоны анодного сплава концентрации легирующих элементов (а) и плотности после испытаний в электролитической ячейке (б)

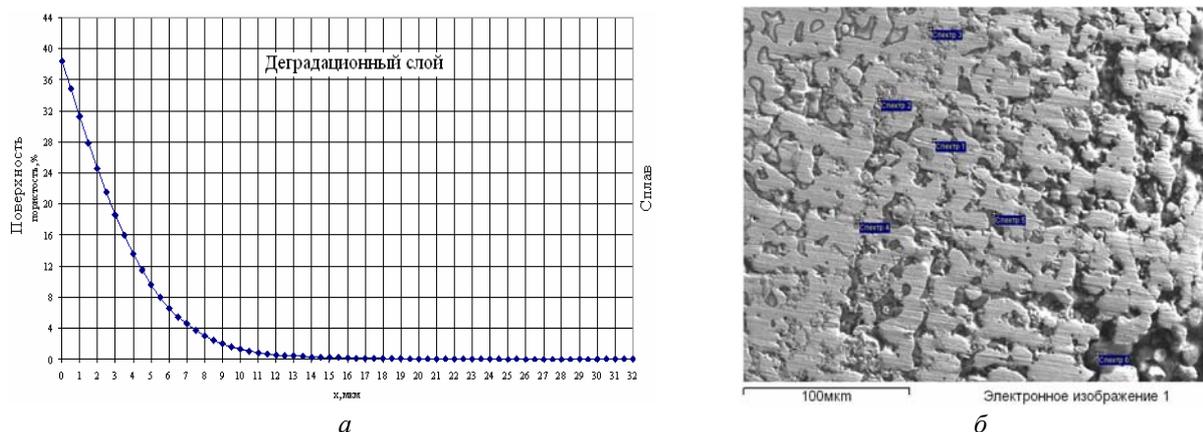


Рис. 4. Пористость образца системы 25 % Ni 15 % Fe 10 % Cr 10 % Co 5 % Cu 55%Al после испытаний в электролитической ячейке: *а* – расчетная пористость сплава при моделировании порообразования; *б* – микроструктура деградационного слоя в зоне расчетной пористости

Появление градиентов концентрации компонентов вызывает их направленную диффузию из глубинных объемов к поверхности раздела с электролитом и образование избыточных вакансий Френкеля, вакансионных комплексов, перерастающих со временем в поры различных форм и размеров. На месте ушедших компонентов образуются микропоры, в которые из расплава электролита диффундирует кислород, а также такие компоненты расплава, как фтор, натрий и др.

Поскольку выделение ионов кислорода на активной поверхности анода при электролизе и его диффузия вглубь металла анода является непрерывным процессом, имеющим локальный характер, то образование пористости на начальном этапе вызывает формирование тонких непрерывных каналов, по которым происходит затекание расплава в глубину рабочего слоя и осуществляется электрический контакт этой жидкости с основным объемом электролитного расплава, в результате чего жидкость в каналах участвует в процессе активного электролиза.

Зона деградации является пористым образованием, основу которого составляет металлическая матрица. Она содержит компоненты, характеризующиеся высокой устойчивостью к растворению в условиях электролиза, в порах которого находятся компоненты электролитного расплава. По расчетным данным, диффузионная зона, свободная от электролитных составляющих, равна 32 мкм за 7 ч. С учетом динамического формирования и перемещения вглубь металла чисто диффузионной зоны, ее глубина может быть значительно меньше. В рассматриваемом авторами образце ширина такой зоны достигает нескольких сотен микрометров, что связано с диффузией кислорода. Общая толщина же диффузионного слоя составляет несколько сотен микрометров, что соизмеримо с глубиной диффузионного проникновения кислорода вглубь экспериментального ано-

да. Широкая зона равномерной пористости (см. рис. 1) является результатом практически полного выноса в электролитный расплав диффузионно-подвижных компонентов (алюминия, железа, хрома) и устранения в связи с этим градиентов концентраций этих компонентов по сечению металлического скелета пористой зоны. Таким образом, на толщину деградационного слоя влияют два фактора: диффузия кислорода в сплав и диффузия металлических компонентов в расплав.

Сравнение характеристик пористости образца 25 % Ni – 15 % Fe – 10 % Cr – 10 % Co – 5 % Cu – 5 % Al после испытаний в электролитической ячейке, рассчитанных по программе, моделирующей диффузионные процессы, и по микроструктуре в поверхностном слое, показало сопоставимые результаты – 39 %, что подтверждает описанный выше механизм порообразования, в основу которого заложены диффузионные процессы.

Таким образом, сформируем следующие выводы:

- в основе разрушения сплавов на никелевой основе в условиях высокотемпературного электролиза алюминия лежат диффузионные процессы, которые можно представить как вынос компонентов сплава в результате совместных однонаправленных диффузионных потоков при воздействии высокой температуры и агрессивной среды. В итоге образуется пористость, нарушается сплошность металла и, как следствие, возникает разрушение;

- в разрушающемся слое формируется многозональность, характеризующаяся разной степенью пористости, что обусловлено различиями во временном интервале образования и развития каждой зоны выносимыми в разных количествах диффузионно-подвижными компонентами;

– на пористость никелевых сплавов существенное влияние оказывает градиент концентрации элементов (разница их содержания в сплаве и на поверхности раздела с электролитом). Если эта разница существенна, то пористость растёт, поэтому нужно создавать условия по снижению этого градиента, а также формировать защитный барьер, препятствующий проникновению кислорода вглубь металла, что позволит оптимизировать процесс образования пленок на поверхности;

– полученные результаты могут быть использованы для никелевых жаростойких сплавов, применяемых в различных областях промышленности. Моделирование порообразования при высокотемпературном коррозионном воздействии позволяет прогнозировать и регулировать процесс разрушения сплавов на основе никеля.

### **Библиографический список**

1. Xian-xi, Wu. Исследование инертного анода для алюминиевых электролизеров / Wu. Xian-xi, Mao Xiao-hao // Guizhou gongye daxue xuebao. Ziran kexue ban J. Guizhou Univ. Natur. Sci. Ed. 1999. Vol. 28, № 5. С. 36–41, 48.
2. On the corrosion behavior of Ni–NiO–NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cermets as Inert anodes in aluminium electrolytics / Lai Yanqing, Duan Huanan, Li Jei [et. al] // Light Metals-2005. Warrendale, PA : TMS, 2005. P. 529–534.
3. Zhao Wem, W. Fabrication of Al–Ni–Cu–O Cermets Inert Anodes and Electrolysis Testing [Текст] / W. Zhao Wem, Luo Tao, Gao Bing. // Light Metals-2005. Warrendale, PA : TMS, 2005. P. 535–540.
4. Пат. 2113696 Канада, МПК<sup>6</sup> С 25 С 3/12, С 25 С 3/18. Нерасходуемый анод и футеровка для алюминиевого электролизера / Т. Р. Бекк, Р. Дж. Брукс ; Electrochemical Technology Corp., Ltd. № 2113696.1 ; заявл. 18.01.94 ; опубл. 14.12.99.
5. Пат. 6878247 США, МПК<sup>7</sup> С 25 В 011//04. Metal-based anodes for aluminium electrowinning cells / J. J. Duruz, Т. Т. Nguyen, V. De Nora; Moltech Invent S. A. № 161036 ; заявл. 03.06.02 ; опубл. 12.04.05.
6. Ким, Ю. В. Хромосодержащие жаростойкие сплавы как материалы инертного анода при электролитическом получении алюминия / Ю. В. Ким, Т. Н. Дроздова, Д. А. Симаков // Алюминий Сибири–2005 : сб.ст. Красноярск, 2005. С. 14–148.
7. Информационные технологии в лабораторном практикуме / В. С. Биронт, Т. А. Орелкина, В. Ю. Гурская, и др. // Проблемы подготовки специалистов в системе непрерывного образования : сб. ст. / отв. ред. В. С. Биронт ; Гос. ун-т. цв. металлов и золота. Красноярск, 2006. Вып. 12. С. 130–133.
8. Попов, А. А. Теоретические основы химико-термической обработки стали / А. А. Попов. Свердловск : Metallurgizdat, 1962. 120 с.

V. S. Biront, T. N. Drozdova, V. V. Baturova, A. L. Voinich., Yu. V. Kim

### **MODELLING OF NICKEL ALLOYS SURFACE ANODIC CORROSION PROCESSES IN HIGH-TEMPERATURE ELECTROLYSIS CONDITION**

*Factors, which influence on the nickel anodes corrosion in high-temperature electrolysis condition, are discussed. Cavitation modeling evenly reflects real-upcoming processes of nickel alloys degradation in aluminum electrolysis and permits to forecast and adjust them.*