

ничить высоту падения величиной 0,5 м, т.е. с обеспечением выхода целых гранул 91,34% для окатышей размером в среднем 8,5 мм.

Проверка в лабораторных условиях вероятност-

ных моделей ударной прочности окатышей определяется высокой точностью, находящейся в пределах 5%, что вполне достаточно для технологических оценок в промышленных условиях.

УДК 669.01

Журавлева Е.Н., Дроздова Т.Н., Пономарева С.В., Кирик С.Д.

МИГРАЦИЯ ЖЕЛЕЗА С ПОВЕРХНОСТИ АНОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ АЛЮМИНИЯ

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

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

Based on data from scanning electron microscopy, X-ray diffraction and spectroscopy is considered corrosion-component iron-based alloys used as the anode, the high-temperature electrolysis of aluminum cryolite-alumina melt.

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

Введение

Исследования по инертным анодам связаны с одним из основных направлений модернизации современной алюминиевой промышленности [1]. Их использование обещает революционное изменение экологических последствий и снижение себестоимости производства алюминия. Однако, судя по литературным данным, оптимальный материал инертных анодов для внедрения в производство пока не найден [2-4]. В широкомасштабных исследованиях рассмотрено большое количество керамических, металлокерамических и металлических материалов. Наибольшие перспективы связывают с металлическими сплавами, однако их серьезным недостатком является коррозия в криолит-глиноземном расплаве в условиях анодной поляризации.

Механизмы коррозионного разрушения анодов исследовались в отечественной и зарубежной литературе [2,4-7]. Принято считать [6], что коррозия металлокерамических анодов обусловлена химическим растворением в электролите. Разрушение идет при межзеренной диффузии криолита в глубь поверхности [7]. Для коррозии металлических анодов [5] различают два механизма. В первом происходит окисление поверхностного слоя анода до NiFe_2O_4 , NiO , Fe_2O_3 . Во втором электролит проникает по границам зерен сплава в глубь анода, реализуя механизм канально-диффузионной деградации [1,4], и насыщает поверхность кислородом, который окисляет сплав до оксидов. Однако многие важные детали разрушения остаются непонятными, например: механизм химической коррозии, роль выделяющегося кислорода, условия образования шпинельных фаз на поверхности анода и некоторые другие. Совершенствование материала анода требует уточнения упомянутых деталей и, в целом, механизма коррозионного разрушения.

В настоящей работе на примере двухкомпонентных сплавов железа на основе данных рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа уточняется механизм коррозии анода.

Экспериментальная часть и методы исследования

Электролиз проводили в лабораторных условиях в электрохимической ячейке с вертикальными цилиндрическими анодами диаметром 8-10 мм, химический состав которых приведен в табл. 1. При подготовке образцов аноды первоначально заливались пластмассой и разрезались в поперечном сечении. Микрошлифы изготавливали на автоматизированных шлифовально-полировальных станках Saphir 520 (Germany). Микроструктурный анализ проводили на микроскопе Axio Observer.A1m, Carl Zeiss. Съемку рентгенограмм осуществляли на рентгеновском дифрактометре D6000 «Shimadzu». Микрорентгеноспектральный анализ был выполнен на растровом электронном микроскопе EVO 50 HVP (Carl Zeiss) с энергодисперсионным анализатором INCA Energy 350 (Oxford Instruments) при токе 200-230 pA и ускоряющем напряжении 20 кВ. Изображение микроструктуры сплава получали на микрошлифах с использованием BSE детектора – обратно рассеянных электронов и микрозонда электронного излучения.

Результаты и обсуждение

Исследование коррозии при электролизе прослеживали на группе анодов из сплавов на основе железа с добавлением 10% масс. легирующих элементов (табл. 1).

Таблица 1

Составы сплавов

Обозначение образцов	Легирующий элемент конц. (масс.%)
Ж100	
Н10	Ni, 10
М10	Cu, 10
Х10	Cr, 10
Мн10	Mn, 10
А10	Al, 10
Т10	Ti, 10

При извлечении анода из расплава вокруг него сохраняется бесформенный приэлектродный слой (рис. 1).

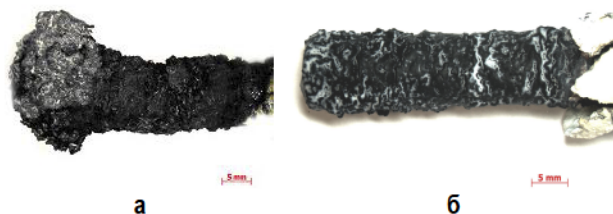


Рис. 1. Внешний вид анодов после высокотемпературного электролиза: а – сплав системы 100% Fe; б – сплав системы 90% Fe–10% Ni

Гистограммы распределения оксидных и фторидных фаз в приэлектродном слое представлены на рис. 2. Приэлектродный слой в основном состоит из закристаллизованных компонентов электролита. Среди «неэлектролитных» фторидов надежно определяется FeF_2 . Фторидных фаз легирующих элементов, за исключением алюминия, не обнаружено.

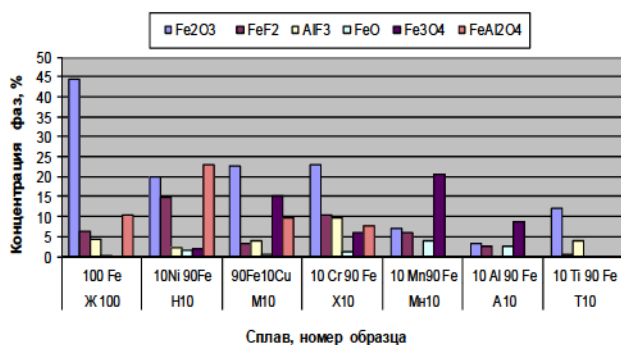


Рис. 2. Гистограмма распределения концентрации фаз в приэлектродном слое для исследуемых анодов

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 находится в виде фаз со структурой шпинели: FeAl_2O_4 и Fe_3O_4 , $\text{Me}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_4$. По результатам количественного РФА можно отметить корреляцию в содержании фаз Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , которая является следствием перехода Fe(II) в Fe(III) . В прианодной области 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%), $\text{Fe}_{2,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_4$ (10%), MnO_2 (1%).

На рис. 3 и 4 представлены снимки шлифов образцов Ж100, М10, А10, полученные на оптическом и электронном микроскопах соответственно. Видно, что металлическая часть окружена достаточно толстым кольцом продуктов коррозии. Неравномерность коррозии по периметру анода, по-видимому, вызвана локальными неоднородностями в сплаве.

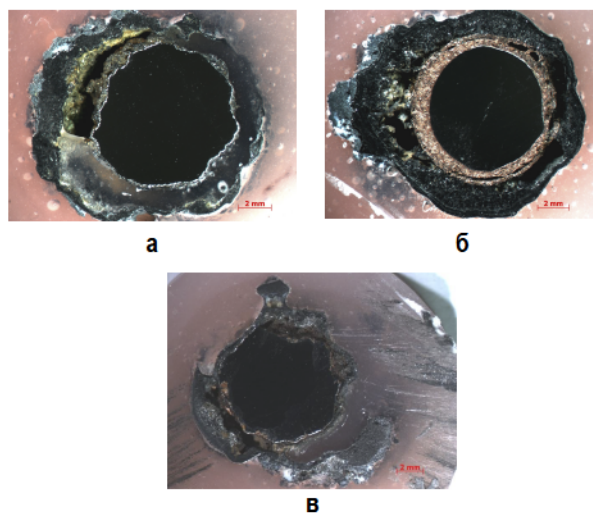


Рис. 3. Поперечное сечение образцов анодов Ж100 (а), М10 (б), А10 (в)

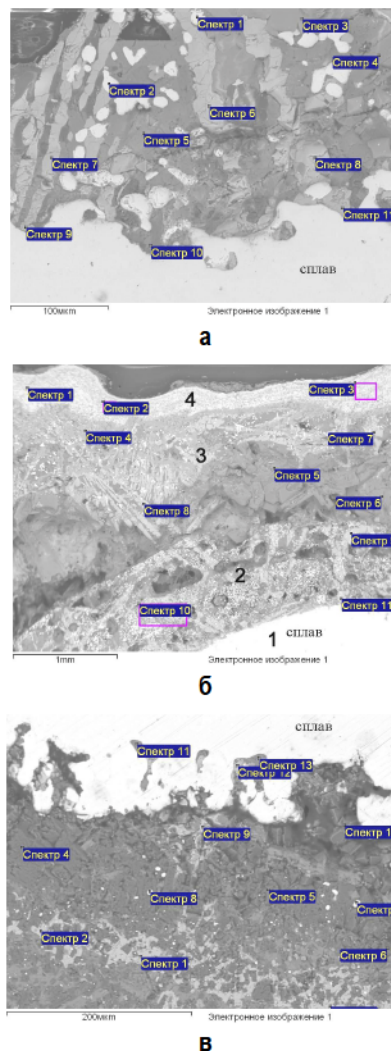


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки образцов: а – Ж100; б – М10; в – А10. Точками и прямоугольниками обозначены места проведения рентгеноспектрального микроанализа

Таблица 2

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

Спектр	O	F	Na	Al	K	Ca	Fe	
Образец Ж100 (области съемки приведены на рис. 4, а)								
Спектр 1							100.00	
Спектр 2							100.00	
Спектр 3	62.23			25.20			12.56	
Спектр 4		77.99	0.73	13.20	3.99	0.25	3.85	
Спектр 5		75.10	6.17	9.52	1.68	0.65	6.89	
Спектр 6		78.07		0.45			21.48	
Спектр 7		79.98		0.36			19.66	
Спектр 8		75.64		1.41			22.95	
Спектр 9		75.30		0.58			24.11	
Спектр 10		72.21	10.99	10.37	0.58	2.42	3.43	
Спектр 11		77.56					22.44	
Образец М10 (области съемки приведены на рис. 4, б)								
Спектр	O	F	Na	Al	K	Ca	Fe	Cu
Спектр 1	49.18			8.85			41.98	
Спектр 2	49.43			7.06			43.51	
Спектр 3	50.21			7.80			41.99	
Спектр 4	33.42	27.97		17.59			21.02	
Спектр 5		76.11	1.01	13.22	4.94		4.71	
Спектр 6		75.70	0.79	13.27	5.07		5.17	
Спектр 7		76.15		0.92	0.55	0.26	22.10	
Спектр 8		74.45					25.55	
Спектр 9		71.80		1.02			27.18	
Спектр 10	8.77	59.99		8.02	1.23		11.52	10.46
Спектр 11	8.46	56.67		4.52			17.11	13.23
Образец А10 (области съемки приведены на рис. 4, в)								
Спектр	O	F	Na	Al	K	Ca	Fe	
Спектр 1		75.12					24.88	
Спектр 2		79.28		12.67			8.06	
Спектр 3		79.38		0.63			19.99	
Спектр 4		79.17		20.83				
Спектр 5		79.57		20.43				
Спектр 6		80.27		19.73				
Спектр 7							100.00	
Спектр 8							100.00	
Спектр 9		76.06					23.94	
Спектр 10	26.98			8.09			64.93	
Спектр 11		72.99	12.07	9.25	0.32	0.24	5.13	
Спектр 12		74.14					25.86	
Спектр 13		67.78	2.45	17.05	6.14	0.35	6.23	

На рис. 4, а представлена структура приэлектродного слоя анода на основе железа (образец Ж100). Неровная граница металла, а также наличие отдель-

ных металлических областей в приповерхностном слое (спектры 1, 2) иллюстрирует неравномерную коррозию. Непосредственно у поверхности металла обнаруживается фторид железа – FeF_2 (спектры 9, 11) и области, заполненные электролитом (спектр 10). 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, слой вокруг анода не обладает однородностью и разделяется на области с различным химическим составом, включая металлические фрагменты коррозионного разрушения анода (спектр 1, 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 (см. рис. 4, б). Внешняя граница приэлектродной зоны состоит из сплошного оксидного слоя (рис. 4, б, 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 и представляет мелкую «сетку-губку» меди и оксида меди, в ячейках которой находятся продукты травления: фторид железа, фторид алюминия и небольшое количество электролита (рис. 4, б, 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 (рис. 4, б, спектры 5, 6). Далее происходит обеднение фторидом алюминия, и следующий слой в основном состоит из фторида железа (рис. 4, б, спектры 7, 8).

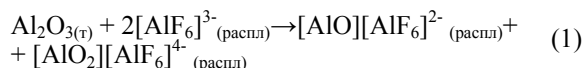
Сплав А10, содержащий алюминий, в наибольшей степени подвергся коррозии. Граница металла (см. рис. 3, в, 4, в) значительно разрушена и утратила цилиндрическую форму. Легирующий компонент в сплаве растворяется более быстро, чем основной. Об этом свидетельствуют металлические железные вкрапления в приэлектродной зоне (рис. 4, в, спектры 7, 8). Продукты коррозии не следуют строгому послойному чередованию. Большей частью приэлектродный слой представлен фторидом железа (рис. 4, в, спектры 1, 3, 9, 13) и фторидом алюминия (рис. 4, в, спектры 4, 5, 6), не разделенными резкой границей. В слой включены нерегулярные неоднородности из металла и оксидов (рис. 4, в, спектр 10). Вблизи поверхности металла наблюдается электролит, в составе которого имеется натрий, калий и кальций (рис. 4, в, спектры 11, 13).

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 выноса фторида железа в периферийную зону, происходит его взаимодействие с оксифторидными частицами расплава с образованием фаз со шпинельной структурой и на окончательной стадии 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.

Механизмы и скорость коррозионного разрушения при электролизе могут определяться рядом факторов, среди которых наиболее значимым является высокотемпературный электролиз глинозема.

Электролитическое получение алюминия возможно благодаря растворению глинозема в криолите [8]. До настоящего времени не известен детальный механизм растворения [9]. Можно предположить, что при растворении происходит образование комплексных фторкислородных анионов алюминия по реакции:



Образующиеся кислородсодержащие комплексные анионы в сопровождении катионов переносятся к аноду, где происходит «разрядка» анионов при «окислении» кислорода:



Частицы $[\text{Al}][\text{AlF}_6]^0$, образуя комплекс с ионами Na^+ или K^+ , мигрируют к катоду:



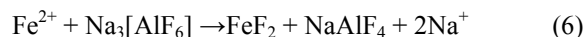
На катоде они восстанавливаются с выделением металлического алюминия:



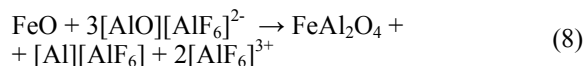
Высвободившиеся гексафторалюминатные ионы повторно участвуют в процессе растворения глинозема. В результате растворенный глинозем проделывает сложный путь, мигрируя сначала к аноду, а затем к

катоде в сопровождении гексафторалюминатных ионов и «компенсирующих» заряд катионов.

Коррозия на аноде выступает как сопровождающий процесс. Кислород не проникает к поверхности металла и не является причиной коррозии анода. Судя по обнаруженным фазам, коррозия возникает из-за электрохимической реакции: $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$. В результате электродиффузионной миграции компоненты электролита проникают к аноду и взаимодействуют с ионами железа по обменной реакции типа:



В роли фторалюминатных частиц можно рассматривать анионы $\text{Na}_2[\text{AlF}_6]^-$ или нейтральные частицы NaAlF_4 [10]. Важно отметить, что соотношение F:Al не понижается ниже 3. Катион натрия, как наиболее подвижная частица, диффундирует из прианодного слоя в электролит. Дифторид железа образует кристаллическую фазу. Взаимодействие FeF_2 с оксифторидными ионами алюминия приводит к образованию шпинелей в более отдаленной зоне от поверхности анода:



Наблюдаемое окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} может осуществляться выделяющимся кислородом, либо по электрохимической реакции с образованием магнетита и гематита.

Таким образом, 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 далее взаимодействует с оксифторидными полядерными комплексными анионами алюминия, давая железоалюминиевые шпинели. При дальнейшем окислении железа возникают магнетит и гематит. Оксидные фазы мигрируют на периферию анодного пространства, образуя уплотненный периферийный слой на электроде.

Список литературы

- Galasiu I., Galasiu R., Thonstad J. // Aluminium-Verlag Marketing and Kommunikation GmbH. Dusseldorf, 2007, P. 207.
- Характер и причины коррозионного разрушения инертных анодов при электролизе криолитглиноземного расплава / Ковров В.А., Шулов Н.И., Храмова А.П., Зайков Ю.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2009, №5. С. 46-54.
- Shi Zhong-ning, XU Jun-Li, Qui Zhu-xian Iron-nickel anodes for aluminum electrolysis // Light Metal. 2004. P. 333-337.
- Моделирование процессов анодного разрушения поверхности никелевых сплавов в условиях высокотемпературного электролиза / Т.Н. Дроздова, В.С. Биронт, В.В. Батунова, Ю.В. Ким, А.Л. Войнич // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени М.Ф. Решетнева. 2006.
- Разработка материалов для малорасходуемых (инертных) анодов / Самойлов Е. Н., Лайнер Ю. А., Левашов Е. А., Рохлин Л. Л., Дашевский В. Я., Рожков Д. Ю. // Сб. трудов 3-го Междунар. конгресса «Цветные металлы». Красноярск, 2011. С. 217-224.
- Xiao H. Studies on the corrosion and the behaviour of inert anodes in aluminum electrolysis // Metall. Mater. Trans. B, 27B(2). 1996. P. 185-193.
- Vassiliev S., Laurinavichute V., Abakumov A., Govorov V., Bendovskii E., Turner S., Filatov A., Tarasovskii V., Borzenko A., Alekseeva A., Antipov E. Microstructural Aspects of the Degradation Behavior of SnO_2

- Based Anodes for Aluminum Electrolysis // Journal of The Electrochemical Society, 157 (5). 2010. С. 178-186.
8. Gjotheim K., Krohn C., Malinovsky M., Matiasovsky K., Thonstad J. Aluminium electrolysis Fundamentals of the Hall-Heroult process. 2nd edition // Aluminium-Verlag. Dusseldorf, 1982. P. 360.
 9. Thonstad J., Fellner P., Haarberg G.M., Hives J., Kvande H., Sterten A.. Aluminium electrolysis Fundamentals of the Hall-Heroult process. 3rd edition // Aluminium-Verlag Marketing and Kommunikation GmbH. Dusseldorf, 2001. P. 355.
 10. Kirik S.D., Zaitseva J.N. NaAlF₄: Preparation, crystal structure and thermal stability // J. Solid State Chem. 2010, 183. P. 431-436.

Bibliography

1. Galasiu I., Galasiu R., Thonstad J., (2007) Inert anodes for aluminium electrolysis. Aluminium-Verlag. Dusseldorf, 207
2. Character and causes of corrosion destruction of inert anodes in the electrolysis of cryolite-alumina melts / Kovrov V.A., Shurov N.I., Khranova A.P., Zaikov Y.P. // Non-ferrous metallurgy №5, 2009. 46-54
3. Shi Zhong-ning, XU Jun-Li, Qui Zhu-xian Iron-nickel anodes for aluminum electrolysis // Light Metal, 2004. P. 333-337.
4. Modeling of processes of destruction of the anode surface of the nickel-base alloys in high-temperature electrolysis / Drozdova T.N., Biront V.S.,

- Baturova V.V., Kim Yu.V., Voynich A.L. // Bulletin of Siberian State Aerospace University named after MF Reshetnev. 2006
5. Development of materials for maloraskhoduemykh (inert) anodes / Samoilov E.N., Liner Yu.A., Levashov E.A., Rokhlin L.L., Dashevsky V.Y., Rozhkov D.Y. // Non-ferrous metals, III International Congress, 7-9 September 2011, Krasnoyarsk, 217-224
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. Vasiliev S., Laurinavichute V., Abakumov A., Govorov V., Bendovskii E., Turner S., Filatov A., Tarasovskii V., Borzenko A., Alekseeva A., Antipov E., Microstructural Aspects of the Degradation Behavior of SnO₂-Based Anodes for Aluminum Electrolysis // Journal of The Electrochemical Society, 157 (5), 2010. P. 178-186
8. Gjotheim K., Krohn C., Malinovsky M., Matiasovsky K., Thonstad J., Aluminium electrolysis Fundamentals of the Hall-Heroult process. 2nd edition // Aluminium-Verlag. Dusseldorf, 1982. P. 360
9. Thonstad J., Fellner P., Haarberg G., Hives J., Kvande H., Sterten A., Aluminium electrolysis Fundamentals of the Hall-Heroult process. 3rd edition // Aluminium-Verlag Marketing and Kommunikation GmbH. - Dusseldorf. 2001, P. 355
10. Kirik S.D., Zaitseva J.N., NaAlF₄: Preparation, crystal structure and thermal stability // J. Solid State Chem. 2010, 183. P. 431-436

УДК 669.18.046.55

Ченгелия Р.К., Чевская О.Н., Зинько Б.Ф., Косырев К.Л.

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТАЛИ НА ОСНОВЕ ИНГИБИТОРНОГО ЭФФЕКТА ФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ОПТИМАЛЬНОЙ МОРФОЛОГИИ

Разработаны параметры лабораторного эксперимента по выплавке стали категории прочности X70, модифицированной оксидными фазами. Проведена лабораторная выплавка стали с тремя вариантами модифицирования. Показано, что применение магния и титана в качестве модификаторов позволяет повысить ударную вязкость металла околосварочной зоны при сварке.

Ключевые слова: трубная сталь, оксидные фазы, модифицирование, неметаллические включения.

Parameters of X70 steel, modified with oxide phases, have been developed. Three experimental heats have been done. It is shown that application of Mg and Ti as modifiers improves HAZ toughness.

Keywords: pipe steel, oxide phases, modification, non-metallic inclusions.

Введение

К металлу трубного сортамента, особенно предназначенному для изготовления труб большого диаметра, эксплуатирующихся в районах со сложными климатическими и геологическими особенностями (сейсмической активности или вечной мерзлоты), непрерывно предъявляются требования по повышению надежности и долговечности, которые обеспечивают значениями таких показателей, как высокая прочность, относительное удлинение, низкотемпературная ударная вязкость, сопротивление вязкому и хрупкому разрушению и хорошая свариваемость. Этот комплекс свойств обеспечивается как химическим составом стали, так и режимами современной термомеханической прокатки с ускоренным охлаждением, определяющими заданное структурное состояние проката.

Современная технология производства высокопрочного проката (X 80 и выше) встречает определенные сложности выполнения технических требований.

Известно, что неметаллические включения (их состав, форма, размеры и распределение) существенно влияют на формирование комплекса механических свойств. Включения неблагоприятного состава и формы (например, сульфиды и пластичные силикаты) отрицательно влияют на сопротивление разрушению металла труб. Особенно неблагоприятно наличие та-

ких включений в зоне термического влияния (ЗТВ) при сварке. С другой стороны, мелкие и тугоплавкие включения препятствуют росту зерна аустенита и тем самым положительно влияют на свойства металла.

Стабильные при высоких температурах неметаллические включения могут выступать в роли микро-терморегуляторов в расплаве с переохлажденной жидкостью, сдерживать образование больших зерен в металле и служить центрами зарождения фаз (феррита), а также влиять на их морфологию во время кристаллизации и аллотропических превращений в стали по мере ее остывания. Зарубежные исследования [1-4] подтверждают, что качество конечного продукта можно повысить за счет управления составом и размерами неметаллических включений. Речь идет о мелких тугоплавких оксидах, имеющих размер не более нескольких микрон, которые служат центрами выделения зарождающихся новых фаз. Для обозначения технологии управления дисперсностью и составом таких включений был предложен термин «оксидная технология» и разработаны основные концепции ее осуществления.

В зарубежных сталях, при производстве которых использовалась «оксидная технология», изучалось действие оксида титана, средний размер которого составляет 2-3 мкм. В большинстве случаев оксидные