

УДК 669.713

А. Н. Баранов, И. Г. Гамаюнов, Э. Н. Додонов, Е. Н. Черников*

ПОВЫШЕНИЕ СРОКА СЛУЖБЫ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ПУТЕМ НАНЕСЕНИЯ НА БЛЮМС УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Предложен способ нанесения антикоррозионного покрытия на основе хрома для защиты токоотводящих катодных штырей. Приведены результаты исследования процесса коррозии стали Ст3 и покрытий на основе хрома в расплавленном алюминии при температурах 700 °С, 800 °С, 900 °С в лабораторных условиях. Показаны результаты измерений падения напряжения при контакте стали Ст3, покрытий на основе хрома, хромуглеродсодержащих покрытий с подовым блоком.

Ключевые слова: производство алюминия, электролизер, катод, блюмс, срок службы, электропроводность, углерод, хром, композиты, покрытия.

Срок службы электролизера определяется, прежде всего, устойчивостью против разрушения футеровки катодной части и катодного кожуха. Условия обжига и пуска электролизеров могут либо усилить, либо ослабить эти тенденции. Другие причины, в том числе поломки механического оборудования, разрушение анодов, оказывают несравнимо меньшее влияние на срок службы электролизеров [1, 2].

В промышленных ваннах срок службы обычно определяется повреждениями, связанными с взаимодействием угольной подины с электролитом и продуктами электролиза, в основном с натрием. Основные признаки необходимости капитального ремонта подины (загрязнение железом или высокое напряжение электролизера) часто обусловлены структурой углерода и ростом массивных кристаллов фторидов.

Главным фактором в изменении катодного падения напряжения является электрическое контактное сопротивление между блюмсом и угольным блоком. Основанием для изменения сопротивления является выделение β -глинозема и застывшего электролита по границе блюмс – блок. Образование внешнего сплава с алюминием толщиной несколько миллиметров на стальном блюмсе и слоя карбида алюминия на границе сталь – уголь также со временем могут стать причиной увеличения контактного сопротивления.



Рис. 1. Первоначальный вид блюмса.



Рис. 2. После взаимодействия с расплавленным алюминием

Образование сплавов блюмса с жидким алюминием является быстрым и часто разрушительным процессом (рис. 1, 2). Диффузия алюминия в твердой фазе не является внезапным разрушительным процессом, но во время обычной работы ванны будет медленно увеличивать сопротивление внешней части блюмса. Причины этого – хрупкость сплавов Fe – Al, несоответствие друг другу при охлаждении коэффициентов термического расширения для блюмса и оболочки, содержащей алюминий.

У блюмса, заделанного подовой массой, уголь часто кажется приклеенным к металлу благодаря образованию тонкого желтого слоя Al_4C_3 между углеродом и сплавом Al – Fe (рис. 3). Этот карбидный слой увеличивает контактное сопротивление стали к углероду. В результате совокупности перечисленных факторов контактное падение напряжения между блюмсом и подовым блоком электролизера со временем увеличивается с 60 до 350 мВ [2].

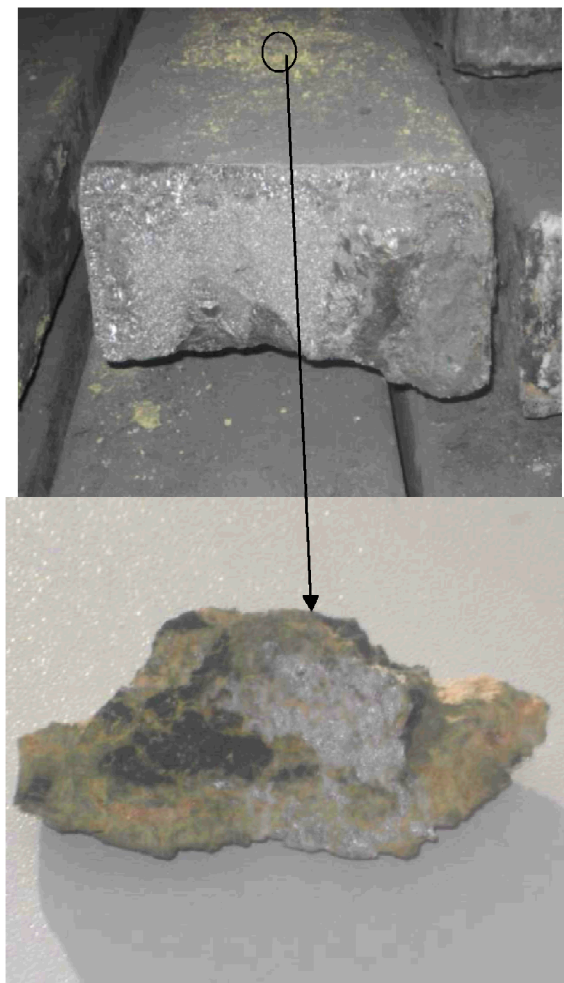


Рис. 3. Слой Al_4C_3 на поверхности блюмса.

Установлено, что поступление железа в алюминий от катодного узла при нормальном режиме работы электролизера составляет 70 г/т. При расстроенном режиме работы электролизера эти соотношения меняются, и поступление железа от катодного узла достигает 2000 г/т [3]. Одной из причин является коррозия блюмса при контакте с алюминием. В результате сортность металла резко снижается, и приходится отключать электролизер на капитальный ремонт. Вследствие высокой стоимости капитального ремонта ванны необходимо повысить коррозионную устойчивость элементов подины путем применения новых способов защиты.

Технология нанесения покрытия. Поскольку катодный стержень эксплуатируется в очень жестких механических и температурных условиях, стандартные

методы покрытия неприменимы. Известно, что для получения жаростойких и коррозионно-стойких покрытий применяют молочный хром, у которого наблюдается наименьшая пористость и наибольшая плотность покрытия детали [4].

Нанесенное покрытие должно включать в себя как можно меньше примесей, которые бы влияли в дальнейшем на сам процесс электролитического получения алюминия. Нанесенное покрытие также не должно влиять на проводимость в штыре. В связи с этим предложен способ, включающий электрохимическое осаждение из электролита на основе хромовой кислоты, содержащей взвесь коллоидных частиц графита, на обрабатываемое изделие, которое вращают в электролите с переменной по объему концентрацией коллоидных частиц графита. Причем, максимальную концентрацию коллоидных частиц графита создают вокруг обрабатываемого изделия, которое вращают вокруг оси.

При этом максимальную концентрацию коллоидных частиц графита создают в пористой среде, которую размещают вокруг обрабатываемого изделия. Таким образом, в электролите создают переменную по объему концентрацию кластерных частиц графита. Затем, после подачи постоянного напряжения осуществляют равномерное вращение обрабатываемого изделия – катода вокруг своей оси. Ионы хрома, двигаясь через объем электролита к поверхности обрабатываемого изделия – катода, беспрепятственно проникают через пористую среду и окружают находящиеся в ней кластерные частицы графита. Так как размеры ионов хрома меньше размера частиц углерода, один кластер графита окружается несколькими ионами хрома. Ионы хрома, имея высокую по отношению к кластерам графита скорость, захватывают их и увлекают к поверхности катода. При этом возникающий в пористой среде электрофоретический эффект интенсифицирует продвижение кластеров графита к обрабатываемому изделию и создает упорядочен-

ное равномерное распределение кластерных частиц вокруг его поверхности.

При вращении изделия происходит интенсивное перемешивание ионов металла покрытия с доставленными к катоду кластерными частицами графита, что обеспечивает их высокую концентрацию на поверхности изделия, глубокое проникновение и закрепление на обрабатываемом изделии.

Таким образом, за счет упорядоченной плотной упаковки ионов хрома вокруг кластерных частиц графита на поверхности обрабатываемого изделия формируется композиционное покрытие со структурой, имеющей минимально возможную пористость. По окончании процесса осаждения вращение обрабатываемого изделия прекращают и извлекают его из электролита.

В данном случае процесс хромирования предназначен для получения жаростойких и коррозионно-стойких хромовых покрытий. Эффект достигается тем, что находящийся на рабочей поверхности хром продифундировал при высокой температуре вглубь поверхности железа, из которого изготовлен блюмс, тем самым создав защитный тугоплавкий сплав железо-хром, а введенный в покрытие углерод повысил проводимость блюмса.

Эксперимент выполняется в следующем порядке. Стальной катод измеряют штангенциркулем, обезжиривают ацетоном, протравливают в HCl, промывают, сушат и взвешивают на аналитических весах. В ячейку со свинцовыми анодами заливают электролит и собирают схему установки. Компоненты электролита и режим работы указаны в табл. 1.

Таблица 1

Состав сверхсульфатного саморегулирующегося электролита и режим работы

Компоненты и режим работы	Состав и режим хромирования в сверхсульфатном электролите №1	Состав и режим хромирования в электролите №2 с углеродом
Хромовый ангидрид – CrO ₃ , г/л	250	250
Сульфат кальция – CaSO ₄ , г/л	20	20
Мелкодисперсный порошок графита – С, г/л	–	15
Температура	25 °С	25 °С
Катодная плотность тока, А/дм ²	35	35

Хромирование начинают с «толчка» тока. Плотность тока должна при этом в 2-3 раза превысить рабочее значение.

Подключают источник постоянного тока и устанавливают силу тока, равную 35 А/дм². Время электролиза \square (ч) составляет 30-60 минут и должно обеспечивать получение покрытия толщиной приблизительно 10 мкм.

Для визуального изучения и фотографирования микроструктуры полученных покрытий был использован металлографический микроскоп, позволяющий рассмотреть непрозрачные тела в отраженном свете. Нами использовался микроскоп марки МИМ-8.

Как видно из рис. 4, микроструктура стали Ст3 открытая. Между зернами металла отчетливо видны границы, способствующие протеканию межкристалльной коррозии металла.



Рис. 4. Микроструктура стали марки Ст3 (увеличение $\times 450$).

При хромировании детали в электролите №1 на ее поверхности образуется плотное покрытие, но при большем увеличении образца наблюдаются незащищенные участки стали (рис. 5а). Таких изъянов не имеет образец с хромовым покрытием с включением графитовых частиц. Данное покрытие получено в результате хромирования детали в электролите №2, в который добавлены коллоидные частицы углерода в виде графита. Из рисунка 5б видно, что даже при значительном увеличении изображения открытые зоны стали не наблюдаются, а видимые включения графита, входящие в состав электролита, заполнили границы между зернами металла.



а)



б)

Рис. 5 Микроструктура стали марки Ст3: а) с хромовым покрытием из электролита №1; б) с композиционным хромуглеродсодержащим покрытием (увеличение $\times 500$).

Коррозионные испытания. Практической целью коррозионных испытаний является определение долговечности данного металла или сплава в определенных условиях, раскрытие механизма коррозионного процесса, который может быть химическим, электрохимическим или смешанным химико-электрохимическим.

Как указывалось выше, коррозия железа и его сплавов в расплавленном алюминии значительно влияет как на сам процесс электролиза, так и на качество выпускаемого алюминия-сырца, а основное влияние оказывает на срок службы технологического оборудования. В связи с этим проведены лабораторные исследования коррозии стали и хромуглеродных покрытий в расплавленном алюминии.

Исследования по определению скорости коррозии в лабораторных условиях проводились в графитовых стаканчиках высотой 5 см и диаметром 4 см.

Образцы для исследований готовились из стали Ст3 следующим образом: их зачищали наждачной бумагой (кроме образцов с хромовыми покрытиями), измеряли площадь образца, обезжиривали в ацетоне и взвешивали на аналитических весах АДВ-200 (класс точности 0,2), прошедших метрологическую поверку.

Во время опытов температура постоянно контролировалась. Параллельные опыты проводились в следующем порядке: графитовые стаканчики с твердым алюминием марки А85 выдерживались в печи при температуре 700 °С, до полного расплавления алюминия. После этого в расплав опускали различные образцы металлов и сплавов и закрывали сверху графитовой крышкой. Расплав с образцами металлов выдерживали при неизменной температуре в течение одного часа. По истечении времени образцы удалялись из расплава и охлаждались на воздухе, после чего с них удаляли застывшую алюминиевую пленку путем выдерживания в 10 % растворе NaOH при температуре 40 °С до полного растворения алюминия. Затем образец промывали водой, обезжиривали в ацетоне и взвешивали.

Последующие исследования проводили в том же порядке при температурах 700 °С, 800 °С, 900 °С. Чтобы соблюсти чистоту эксперимента, использованный алюминий удаляли из тигля и загружали новый, той же марки.

Согласно ГОСТ 5272-68, 9020-74, 17332-71 и литературным сведениям, процесс коррозии металлических материалов оценивают с учетом следующих количественных показателей [5]:

1. Удельный показатель изменения массы (коррозионные потери единицы поверхности металла в единицу времени):

$$K_m = \frac{\Delta m}{St}, \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{ч}), \quad (1)$$

где Δm – убыль массы образца; S – площадь образца, м²; t – время, ч.

2. Используя лишь весовой показатель коррозии, не представляется возможным сравнить между собой коррозионную стойкость металлов, сталей и сплавов с различной плотностью. Исправить этот недостаток можно, применив глубинный показатель коррозии K_b , т. е. глубину коррозионного разрушения металла в единицу времени, который учитывает плотность материала и выражается уравнением:

$$K_{II} = \frac{K_m}{\rho} \times 8.76, \text{ мм}/\text{год}, \quad (2)$$

где ρ – плотность материала, г/см³, K_m – средняя скорость коррозии, г/(м²×ч).

3. Постановка повторных опытов не всегда дает точно совпадающие результаты из-за ошибки воспроизводимости результатов, поэтому рассчитывается средняя квадратическая ошибка опыта по формуле:

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}. \quad (3)$$

В результате проведения лабораторных исследований были получены следующие данные (рис. 6):

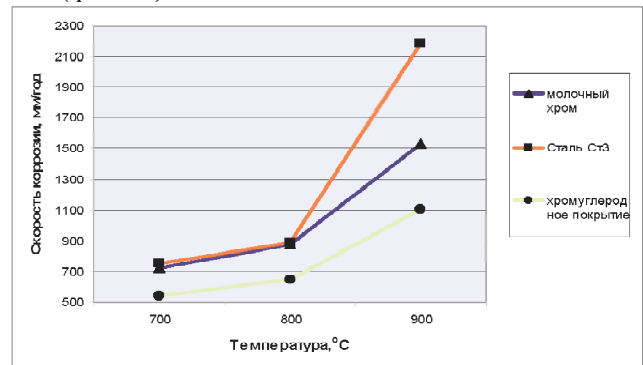


Рис. 6. Скорость коррозии стали Ст3 и покрытий на основе хрома в расплавленном алюминии.

Поскольку хромовое покрытие обладает высоким омическим сопротивлением, в его структуру внедрен мелкодисперсный углерод. Данные опытов показывают (рис. 7), что перепад напряжения при контакте подового блока с хромуглеродным покрытием намного ниже, чем при контакте стали Ст3 с подовым блоком.

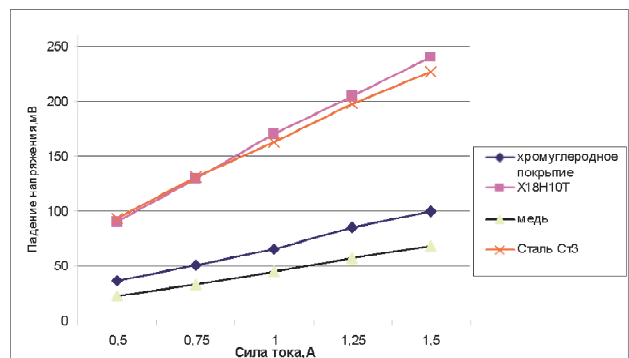


Рис. 7. Падение напряжения различных материалов при контакте с угольным блоком.

Заключение. Таким образом, исходя из полученных опытных данных можно сделать вывод, что хромуглеродное покрытие блюмса повышает коррозионную стойкость по сравнению со сталью Ст3 в 2 раза. При этом падение напряжения между блюмсом и подовым блоком при использовании хромуглеродного покрытия уменьшается в 2,5 раза.

Литература:

1. Чанг Х., де Нора В., Секхар Дж. А. Материалы, используемые в производстве алюминия методом Эру-Холла : Пер. с англ. П.Полякова. -Красноярск:Изд-во Краснояр.гос.ун-т, 1998.-153.

2. K.Grjotheim, C.Krohn, M. Malinovsky, K.Matiasovsky and J. Thonstad “Aluminium Electrolysis Fundamentals of the Hall-Heroult Process”, 2nd Edition, Aluminium-Verlag, Dusseldorf, 1982.

3. Сенин В.Н. Лещинский Р.Г., Максимов А.А. «Исследование несырьевых источников поступления железа в электролизеры с верхним токоподводом». Цветные металлы, 1981, №11, с. 4 – 6.

4. Суздаев И.П.Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов.-М.:Ком.Книга, 2006.-592с.

5. Баранов А.Н. Михайлов А.Н. Защита металлов от коррозии: Учебн. пособие. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2004. – 157с.