

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201792197 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2018.02.28

(22) Дата подачи заявки
2016.03.23

(51) Int. Cl. C22C 30/02 (2006.01)
C22C 1/05 (2006.01)
C25C 3/12 (2006.01)

(54) МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ

(31) 15 00694

(32) 2015.04.03

(33) FR

(86) PCT/IB2016/000445

(87) WO 2016/156973 2016.10.06

(71) Заявитель:

РИО ТИНТО АЛКАН
ИНТЕРНЭШНЛ ЛИМИТЕД (СА)

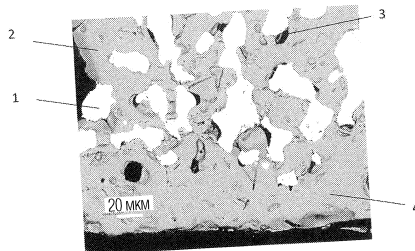
(72) Изобретатель:

Бартелеми Кристиан, Мармоттан
Ариан, Лоран Вероник, Буве Сильви,
Стабровски Венсан (FR)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к металлокерамическому материалу, содержащему, мас. %: по меньшей мере 50-90% металлической фазы (1), содержащей сплав меди (Cu) и никеля (Ni), 10-50% оксидной фазы (2), содержащей, по меньшей мере, железо, никель и кислород при следующей массовой доле Ni: $0,2\% \leq \text{Ni} \leq 17\%$. Изобретение относится также к электроду, предпочтительно аноду, содержащему указанный металлокерамический материал.



A1

201792197

201792197

A1

МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ**Описание**

Изобретение относится к электродным материалам, более конкретно к металлокерамическим материалам, используемым в составе материала анодов, предназначенных для получения алюминия электролизом. Более точно, изобретение относится к металлокерамическим материалам, используемым для получения анодов, называемых инертными или нерасходуемыми.

Следующее описание относится, более конкретно, к использованию металлокерамического материала, являющегося объектом настоящего изобретения, в составе материала инертного анода, предназначенного для получения алюминия способом огневого электролиза. Однако упоминание в описании этой области промышленного применения никоим образом не ограничивает объем изобретения. Настоящее изобретение может относиться и к другим промышленным областям применения описываемого ниже металлокерамического материала.

Металлический алюминий получают в промышленности огневым электролизом, а именно электролитическим восстановлением глинозема, растворенного в ванне на основе расплавленного криолита, называемой электролитической ванной, в соответствии со способом Холла-Эру. Электролитическое восстановление проводят в электролизерах, содержащих резервуар, снабженный угольными катодными элементами и одним или несколькими анодами. Электролитическая ванна содержится в резервуаре, и аноды частично погружены в электролитическую ванну. Ток электролиза позволяет поддерживать электролитическую ванну при требуемой температуре благодаря эффекту Джоуля. Электролизеры регулярно снабжаются глиноземом, чтобы компенсировать расход глинозема в реакции электролиза.

Согласно стандартной технологии, аноды сделаны из углеродного материала, и электролиз обычно проводится при температуре порядка 950°C. Так как аноды из углеродного материала

постепенно расходуются в ходе электролиза, необходимо постоянно корректировать высоту части анодов, которая погружена в ванну, и вмешиваться в работу электролизера, чтобы осуществить замену анодов.

Кроме того, из-за расхода анода:

- образуется углекислый газ (более двух тонн диоксида углерода на тонну производимого алюминия), что способствует парниковому эффекту, и

- выделяется диоксид серы из-за присутствия серы в сырье, используемом для получения анода.

Разработка технологии электролиза глинозема, использующей инертные, или нерасходуемые, аноды, в стремлении устранить эти недостатки неизбежно наталкивается на сложность получения анодов, отвечающих различным несовместимым критериям качества.

Действительно, аноды должны быть достаточно проводящими при температуре применения, чтобы не вызвать слишком значительного повышения расходов электроэнергии, связанных с этой технологией.

Кроме того, аноды должны быть стойкими к коррозии в агрессивных криолитных ваннах, чтобы иметь достаточный срок службы и чтобы избежать загрязнения электролита и алюминия нежелательными элементами.

Наконец, аноды должны быть легкими в обращении. Это требует определенных механических свойств: хрупкие аноды были бы непригодными в промышленных процессах.

Чтобы удовлетворить указанным выше критериям, а именно, проводимости, стойкости к коррозии, а также прочности, предлагалось использовать для изготовления этих инертных анодов монолитные керамические детали.

Например, патентные заявки WO02/066710, WO02083992 и US2004/089558 описывают разные оксидные композиции, позволяющие получать инертные керамические аноды, в которых количество металлической фазы обычно ниже 10 мас.%. Однако электропроводность анодов этого типа и их механические свойства оказываются неудовлетворительными.

Кроме того, предлагалось также использовать полностью металлические детали для изготовления этих инертных анодов.

Например, патентные заявки WO99/36591 и WO00/06803 описывают инертные аноды, являющиеся полностью металлическими. Однако стойкость к коррозии этих анодов в расплавах криолита остается недостаточной.

Наконец, предлагалось использовать в качестве электродных материалов композиты с керамической матрицей, содержащей одну или несколько металлических фаз, чтобы сочетать соответствующие преимущества металлической фазы и керамической фазы. Такие композитные материалы, содержащие по меньшей мере одну керамическую фазу и по меньшей мере одну металлическую фазу, известны под названием "металлокерамический материал" (кермет).

Металлические фазы этих металлокерамических материалов позволяют улучшить механические свойства электродов, а также их проводимость, тогда как керамические фазы позволяют улучшить стойкость к коррозии в криолитных ваннах.

Однако недостаток стабильности разных металлических и керамических фаз в ходе длительного погружения таких металлокерамических анодов в криолитную ванну обычно ограничивает их срок службы и приводит к загрязнению электролита и алюминия.

Этот тип анодов из металлокерамического материала является объектом большого числа патентных заявок.

Например, можно назвать международную заявку WO2004/082355, которая описывает способ получения инертного анода из металлокерамики типа $\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4\text{-M}$, содержащей по меньшей мере фазу монооксида никеля, шпинельную фазу никеля S, содержащую железо и никель, и металлическую фазу M, содержащую медь и никель, причем указанный способ отличается тем, что он включает:

- приготовление исходной смеси, содержащей по меньшей мере один предшественник указанных моноксидной N и шпинельной S фаз, предшественник металлической фазы M и органическое связующее, причем доля органического связующего в исходной смеси составляет менее 2,0 мас.%, и предшественник металлической фазы содержит металлический порошок, содержащий медь и никель,

- этап формования смеси, чтобы придать неспеченному аноду заданную форму,

- этап спекания неспеченного анода при температуре выше 900°C в контролируемой атмосфере, содержащей по меньшей мере один инертный газ и кислород.

Этот способ, улучшающий изготовление анода, позволяя уменьшить количество связующего, не решает полностью проблему стабильности анода в криолитной ванне. Было установлено, в частности, что электрическая проводимость шпинельной фазы никеля NiFe_2O_4 снижалась в ходе электролиза, что обуславливает срок службы анода.

Международная заявка WO2005/Q35813 описывает способ получения анода, содержащего металлокерамический материал, в котором один из компонентов оксида представляет собой металл, который может быть частично или полностью восстановлен на этапе восстановления в процессе получения. Этот способ, улучшающий изготовление анода, позволяя уменьшить выпот металла, не решает полностью проблему стабильности анода в криолитной ванне.

Международная заявка WO01/31090 описывает инертный анод из металлокерамики, содержащей керамическую фазу, представимую формулой $\text{Ni}_x\text{Fe}_{2y}\text{M}_z\text{O}_{(3y+x+z)\pm\delta}$, где М означает по меньшей мере один металл, выбранный из Zn, Co, Al, Li, Cu, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Ta, W, Mb, Ni и редкоземельных элементов, предпочтительно Zn и/или Co, x составляет от 0,1 до 0,99, y от 0,0001 до 0,9, z от 0,0001 до 0,5, и δ составляет от 0 до примерно 0,03. Этот металлокерамический инертный анод содержит также металлическую фазу, такую как Cu, Ag, Pd, Pt, Au, Rh, Ru, Ir и/или Os. Сопоставимость срока службы с условиями промышленного применения для этого типа анода продемонстрирована не была.

Таким образом, отметим, что электродные материалы, в частности, металлокерамические материалы, известные из уровня техники, не являются полностью удовлетворительными в качестве материалов, подходящих для использования в составе материалов инертных анодов, предназначенных для получения алюминия, которые работают оптимальным образом (то есть с меньшим потреблением электроэнергии) и имеют срок службы, приемлемый с промышленной точки зрения.

Настоящее изобретение предлагает устранить указанные выше недостатки, отличающие электродные материалы, в частности, металлокерамические материалы, известные из уровня техники.

Действительно, авторы настоящего изобретения совершенно неожиданно изобрели новый металлокерамический материал, предназначенный для использования в составе материала инертного анода, разработанного для получения алюминия, и этот новый материал сочетает следующие параметры:

- прочность и сопротивление тепловому удару выше, чем у уже известных составов металлокерамических материалов, благодаря более высокому содержанию металла;

- улучшенная электрическая проводимость по сравнению с металлокерамическими материалами, известными из уровня техники;

- очень хорошая стойкость к коррозии: с металлокерамическим материалом согласно изобретению не наблюдается измеримых геометрических форм износа при продолжительности электролиза до 506 часов;

- металлокерамический материал согласно изобретению не приводит к потере металла, такого как никель, который мог бы загрязнять алюминий, получаемый при электролизе, до такой степени, что он не годился бы для продажи;

- стойкость к повышенным силам тока, а именно, надлежащие характеристики при силе тока 1,2 А/см²;

- заметная стойкость к окислению на воздухе при 930°C.

Металлокерамический материал согласно изобретению содержит, в массовых процентах, по меньшей мере:

- 50-90%, предпочтительно 60-80%, металлической фазы, которая включает по меньшей мере один сплав меди (Cu) и никеля (Ni), причем указанный сплав содержит, в массовых процентах:

- 35-75%, предпочтительно 40-60%, более предпочтительно 45-55% никеля;

- 25-65%, предпочтительно 40-55%, более предпочтительно 45-55% меди ;

- факультативно, железо (Fe), причем массовая доля железа в указанном сплаве не превышает 20%, предпочтительно, указанная

массовая доля железа составляет от 2% до 15%, более предпочтительно от 4% до 10%;

- 10-50%, предпочтительно 20-40%, оксидной фазы, содержащей по меньшей мере железо, никель и кислород при следующей массовой доле Ni: $0,2\% \leq \text{Ni} \leq 17\%$.

В оксидной фазе металлокерамического материала по изобретению никель присутствует в незначительном количестве по сравнению с другими металлами, образующими оксидную фазу, в частности, по сравнению с железом.

Железо может быть единственным другим металлом оксидной фазы в дополнение к никелю, в этом случае массовая доля железа в оксидной фазе следующая: $60\% \leq \text{Fe} \leq 78\%$. Таким образом, железо оказывается значительно преобладающим по сравнению с никелем.

Кроме того, оксидная фаза может содержать по меньшей мере один металл (M), выбранный из алюминия (Al), кобальта (Co), хрома (Cr), меди (Cu), марганца (Mn), титана (Ti), циркония (Zr), олова (Sn), ванадия (V), ниобия (Nb), тантала (Ta), иттрия (Y), гафния (Hf) или комбинации этих металлов. Эти металлы M заменяют железо в структуре оксида оксидной фазы. Более конкретно, они присутствуют в малых количествах в оксидной фазе по сравнению с железом и предпочтительно выбраны для улучшения проводимости оксидной фазы, спекания металлокерамического материала и/или стойкости к коррозии криолитной ванной.

Оксидная фаза металлокерамического материала по изобретению может содержать:

- моноксидную фазу с составом $\text{Ni}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}$ со следующими массовыми долями:

$$0,3\% \leq \text{Ni} \leq 17\%,$$

$$60\% \leq \text{Fe} \leq 78\%,$$

$$0 \leq \text{M} \leq 10\%,$$

и/или

- оксидную фазу феррита никеля с составом $\text{Ni}_x\text{M}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ со следующими массовыми долями:

$$0,2\% \leq \text{Ni} \leq 13\%,$$

$$60\% \leq \text{Fe} \leq 72\%,$$

$0 \leq M \leq 8\%$.

Для сведения,

- когда оксидная фаза содержит моноксидную фазу с составом $Ni_xFe_{1-x}O$, которая не включает металла М ($y=0$), указанные выше пределы массовых долей Ni и Fe можно также выразить следующим образом: $0,004 \leq x \leq 0,2$,

- а когда оксидная фаза содержит оксидную фазу феррита никеля с составом $Ni_xFe_{3-x}O_4$, которая не включает металла М ($y=0$), следующим образом: $0,01 \leq x \leq 0,5$.

Оксидная фаза феррита никеля в металлокерамическом материале имеет шпинельную структуру. Под шпинельной структурой понимается кристаллическая структура с составом типа AB_2O_4 , где А означает катион в тетраэдрическом центре (окруженный 4 атомами кислорода), а В означает два катиона в октаэдрических центрах (окруженный 6 атомами кислорода). Этот тип компактной кубической структуры особенно выгоден в агрессивных условиях, таких как криолитная ванна для получения алюминия.

В металлокерамическом материале согласно изобретению металлическая фаза и оксидная фаза являются перколяционными, то есть решетки, образованные оксидной фазой и металлической фазой, тесно переплетены и проходят через весь металлокерамический материал. Это выгодно тем, что металлокерамический материал согласно изобретению сохраняет хорошую стойкость во времени.

Предпочтительно, когда оксидная фаза металлокерамического материала содержит оксидную фазу феррита никеля, причем указанная оксидная фаза феррита никеля имеет состав $Ni_xM_yFe_{3-x-y}O_4$ со следующими массовыми долями:

- $0,2\% \leq Ni \leq 10\%$, предпочтительно $0,2\% \leq Ni \leq 5\%$;
- $63\% \leq Fe \leq 72\%$, предпочтительно $68\% \leq Fe \leq 72\%$,
- $0 \leq M \leq 4\%$, предпочтительно $0 \leq M \leq 2\%$.

Для сведения, когда оксидная фаза содержит оксидную фазу феррита никеля с составом $Ni_xFe_{3-x}O_4$, которая не включает металла М ($y=0$), указанные выше пределы массовых долей Ni и Fe можно выразить как $0,01 \leq x \leq 0,3$, предпочтительно $0,01 \leq x \leq 0,1$.

Предпочтительно, когда оксидная фаза металлокерамического

материала содержит моноксидную фазу, то указанная моноксидная фаза имеет состав $Ni_xM_yFe_{1-x-y}O$ со следующими массовыми долями:

- $0,3\% \leq Ni \leq 13\%$, предпочтительно $0,3\% \leq Ni \leq 8\%$;
- $65\% \leq Fe \leq 78\%$, предпочтительно $70\% \leq Fe \leq 78\%$,
- $0 \leq M \leq 4\%$, предпочтительно $0 \leq M \leq 2\%$.

Для сведения, когда оксидная фаза содержит моноксидную фазу с составом $Ni_xFe_{1-x}O$, указанные выше пределы массовых долей Ni и Fe можно также выразить в виде $0,004 \leq x \leq 0,16$, предпочтительно в виде $0,004 \leq x \leq 0,1$.

В одном варианте осуществления изобретения металлическая фаза металлокерамического материала содержит также по меньшей мере один редкоземельный элемент, предпочтительно выбранный из иттрия (Y), церия (Ce), лантана (La) и неодима (Nd).

Редкоземельный элемент может составлять до 5 мас.% металлической фазы. Более предпочтительно, массовая доля редкоземельного элемента меньше или равна 2%. Присутствие редкоземельного элемента в металлической фазе улучшает качество границ зерен и, тем самым, предотвращает образование растворимых фторидов или оксифторидов, которые могли бы загрязнять криолитную ванну.

Учитывая высокую долю металлической фазы в металлокерамическом материале согласно изобретению, его электропроводность близка к электропроводности металла как в отношении ее изменения с температурой, так и в отношении достигаемых значений. Удельная проводимость при температуре окружающей среды составляет от 4000 до 5000 См/см, а при температуре 900°C она составляет от 2000 до 3000 См/см.

С вышеописанным особым составом металлокерамический материал согласно изобретению имеет то преимущество, что на его поверхности образуется адгезивный защитный слой феррита никеля толщиной примерно 15-30 мкм, с самого начала электролиза, когда металлокерамический материал, используемый в составе материала инертного анода, погружается в криолитную ванну, или же при обработке, состоящей в предварительном окислении (например, на воздухе при температуре 900-1000°C в течение периода

предпочтительно примерно от 2 до 10 часов) инертного анода, содержащего этот металлокерамический материал, которую проводят перед его применением в процессе электролиза.

Этот защитный слой имеет состав, близкий к $Ni_{0,9}M_yFe_{2,1-y}O_4$. В ходе электролиза из-за уравнивания с криолитной ванной, содержащей глинозем на поверхности анода, защитный слой оксидной фазы, изначально не содержащий металла М ($y=0$), стремится к составу $Ni_{0,9}Fe_2Al_{0,1}O_4$. Эта фаза феррита никеля имеет меньшую электропроводность, чем оксидная фаза металлокерамического материала, но она более стабильна, меньше растворяется в криолитной ванне и, таким образом, сохраняется на поверхности анода.

Поэтому объектом изобретения является также обработанный металлокерамический материал, который может быть получен в результате обработки предварительным окислением описанного выше металлокерамического материала. Предпочтительно, обработку предварительным окислением проводят на воздухе при температуре от $900^{\circ}C$ до $1000^{\circ}C$ в течение периода примерно от 2 до 10 часов. Таким образом, единственным эффектом обработки предварительным окислением является образование на поверхности металлокерамического материала вышеописанного защитного слоя феррита никеля.

Таким образом, другим объектом изобретения является обработанный металлокерамический материал, отличающийся тем, что речь идет о металлокерамическом материале, какой описан выше и какой покрыт, полностью или частично, защитным слоем с составом $Ni_{0,9}M_yFe_{2,1-y}O_4$, причем толщина этого защитного слоя предпочтительно составляет примерно 15–30 мкм.

Таким образом, в рамках настоящего изобретения под металлокерамическим материалом согласно изобретению понимается как вышеописанный металлокерамический материал, так и только что описанный обработанный металлокерамический материал, который отличается от металлокерамического материала только тем, что он дополнительно содержит защитный слой феррита никеля.

Металлокерамический материал согласно изобретению содержит

значительное количество металлической фазы, образующей источник металлических элементов, в частности, никеля. Кроме того, оксидная фаза металлокерамического материала богата железом и имеет низкое содержание никеля.

Поэтому защитный слой феррита никеля на поверхности металлокерамического материала согласно изобретению непрерывно регенерируется в течение всего электролиза благодаря обеспечению никелем изнутри металлокерамического материала и из-за растворения этого никеля в оксидной фазе. Окислительная и богатая никелем среда на поверхности металлокерамического материала вокруг феррита никеля, имеющего очень высокое содержание железа, стремится приблизить свою стехиометрию по ферриту никеля к равновесию, при котором феррит никеля содержит более значительное количество никеля, близкое к формуле $\text{Ni}_{0,9}\text{M}_y\text{Fe}_{2,1-y}\text{O}_4$.

Другими словами, оксидная фаза металлокерамического материала, которая может представлять собой оксид феррит никеля и/или моноксид, в окислительных условиях (электролиз и/или вышеупомянутая обработка предварительным окислением) приводит к образованию на поверхности защитного слоя феррита никеля, богатого никелем, который является адгезивным, связным и который непрерывно обновляется в ходе электролиза.

В процессе электролиза оксидная фаза металлокерамического материала согласно изобретению, имеющая низкое содержание никеля, обычно подвергается агрессивному действию электролита. Поэтому оксидная фаза с низким содержанием никеля должна находиться в прямом контакте с металлической фазой металлокерамического материала, чтобы позволить быстрое поступление никеля от металлической фазы при окислении этой металлической фазы.

Высокая доля металлической фазы в металлокерамическом материале согласно изобретению придает ему очень высокую электропроводность при использовании в качестве материала инертного анода, как после вышеописанной обработки предварительным окислением, так и непосредственно в электролитической криолитной ванне.

Кроме того, это высокое содержание металлической фазы в металлокерамическом материале обеспечивает сохранение проводимости, несмотря на изменение состава металлокерамического материала в ходе электролиза, благодаря уравниванию фаз, которые в нем содержатся.

Верхний предел содержания металлической фазы в металлокерамическом материале согласно изобретению выбирают таким образом, чтобы указанная металлическая фаза не мешала быстрой регенерации, исходя из оксидной фазы вышеописанного защитного слоя феррита никеля; слишком высокое содержание этой металлической фазы повлекло бы опасность пассивации из-за образования фторида никеля и/или из-за растворения оксида меди.

Кроме того, нижний предел содержания металлической фазы в металлокерамическом материале согласно изобретению выбирают так, чтобы металлическая фаза занимала существенную часть объема указанного металлокерамического материала. Металлическая фаза образует перколяционную фазу, т.е. находящуюся в прямом контакте с оксидной фазой, чтобы позволить быстрое поступление никеля в эту оксидную фазу. Кроме того, металлическая фаза образует значительный источник никеля, чтобы в течение длительного времени обеспечивать регенерацию защитного слоя феррита никеля, а именно в течение времени, соответствующем по меньшей мере продолжительности использования инертного анода в криолитных ваннах в процессе получения алюминия электролизом.

Нижний предел содержания металлической фазы в металлокерамическом материале выбирают также таким образом, чтобы обеспечить хорошую электропроводность металлокерамического материала согласно изобретению.

Металлическая фаза металлокерамического материала согласно изобретению содержит по меньшей мере один сплав никеля и меди. В этом сплаве никель окисляется раньше меди и, таким образом, обогащает оксидную фазу металлокерамического материала по изобретению, что позволяет образоваться на поверхности анода защитному слою феррита никеля, обладающему очень высокой стойкостью к криолитной ванне. Никель также защищает медь от окисления.

Обогащение никелем защитного слоя феррита никеля, чтобы полностью устранить дефицит никеля в этом слое, позволяет:

- ограничить в ходе электролиза загрязнение криолитной ванны и получаемого алюминия никелем, который без образования этого защитного слоя окислялся бы и растворялся в указанной ванне, и
- предотвратить пассивацию инертного анода из-за образования плотных непроводящих слоев NiO .

Нижний предел массового содержания никеля в сплаве меди и никеля выбирают так, чтобы никель из металлической фазы металлокерамического материала по изобретению мог окисляться в течение длительного времени, тем самым обеспечивая срок службы металлокерамического материала, вполне подходящий с промышленной точки зрения, в частности, для применения в криолитной ванне в процессе получения алюминия электролизом.

Медь из металлической фазы, являясь более благородным элементом, чем никель, будет оставаться в металлической фазе металлокерамического материала длительное время, что позволяет иметь восстановительные условия, вполне благоприятные для сохранения состава оксидной фазы, причем в равновесии, которое обеспечивает хороший компромисс между стойкостью к криолитной ванне и электропроводностью металлокерамического материала по изобретению.

Количество меди в металлической фазе металлокерамического материала согласно изобретению выбирают таким образом, чтобы медь присутствовала в продолжении всего электролиза, но в достаточно низком количестве, чтобы избежать расплавления металлической фазы при изготовлении металлокерамического материала согласно изобретению, когда его получают методом порошковой металлургии.

В одном варианте осуществления изобретения железо может присутствовать в составе сплава меди и никеля металлической фазы металлокерамического материала перед его применением в процессе электролиза в качестве материала инертного анода.

Массовое содержание железа в металлической фазе металлокерамического материала должно быть низким, а именно ниже

20%, предпочтительно от 2% до 15%, предпочтительно от 4% до 10%.

Это низкое содержание железа в металлической фазе может быть следствием уравнивания фаз металлокерамического материала в ходе его получения, более конкретно в ходе спекания металлокерамического материала.

Содержание железа в металлической фазе сохраняется низким и может быть нулевым, так как металлическое железо в металлокерамическом материале имеет тенденцию быстро окисляться и затем быстро растворяться в криолитной ванне, приводя к образованию примесей в ванне и получаемом алюминии, а также к образованию пор в указанном металлокерамическом материале.

В справочном издании под названием "Inert anodes for aluminium electrolysis", 1 ed. 2007, авторы Ioan Gaiasiu, Rodica Galasiu, Jomar Thonstad, на странице 447 указано, что для инертных анодов на основе феррита никеля рекомендуется, чтобы они содержали избыток NiO из-за того, что растворимость Fe_2O_3 выше растворимости NiO. Совершенно неожиданным и выгодным оказалось, что металлокерамический материал согласно изобретению идет вразрез с этими техническими инструкциями, которые ратуют за избыток NiO для ограничения растворимости железа в криолитной ванне для таких анодов. Действительно, состав металлокерамического материала имеет, напротив, избыток железа в его оксидной фазе, и в ходе электролиза наблюдалось, что железо из оксидной фазы не загрязняет ванну в такой степени, какая сделала бы неподходящим использование металлокерамического материала для электролиза.

Верхний предел массового содержания железа в оксидной фазе выбирают таким образом, чтобы образовать оксид железа и никеля, являющийся предшественником защитного слоя феррита никеля, и избежать того, чтобы эта фаза металлокерамического материала по изобретению могла напрямую растворяться в криолитной ванне. Действительно, в ходе электролиза на поверхности инертного анода железо способно привести к образованию Fe_2O_3 , или алюминатов железа, или же фторидов железа, которые растворяются в криолитной ванне.

Оксидная фаза металлокерамического материала будет немного

терять железо в ходе электролиза. Однако из-за того, что металлическая фаза является преобладающей в металлокерамическом материале, полное количество железа в оксидной фазе остается низким, так что потеря железа на уровне металлокерамического материала в целом не наносит вред чистоте криолитной ванны и получаемого алюминия.

Никель в оксидной фазе металлокерамического материала согласно изобретению способствует электронному равновесию в указанной оксидной фазе. Массовое содержание никеля в оксидной фазе предпочтительно выбирать так, чтобы оно было минимальным по сравнению с массовым содержанием железа, чтобы ограничить загрязнение никелем алюминия, получаемого в процессе электролиза, из-за неизбежного, но слабого растворения указанной выше оксидной фазы за защитным слоем феррита никеля. Когда оксидная фаза является моноксидной фазой, отношение массовых содержаний никеля и железа может лежать в следующем интервале: $0,004 \leq \text{Ni/Fe} \leq 0,26$, а когда оксидная фаза является оксидной фазой феррита никеля, отношение массовых содержаний никеля и железа может лежать в интервале $0,004 \leq \text{Ni/Fe} \leq 0,21$.

Кроме того, в ходе электролиза никель, образованный в результате окисления металлической фазы металлокерамического материала согласно изобретению, будет растворяться в оксидной фазе из-за подстехиометрического содержания никеля (другими словами, из-за низкого содержания никеля) в этой оксидной фазе металлокерамического материала по изобретению. Действительно, в ходе электролиза состав металлокерамического материала согласно изобретению изменяется, стремясь к равновесию своих фаз. Иначе говоря, подстехиометрическое содержание никеля в оксидной фазе металлокерамического материала выбирают таким образом, чтобы вызвать перемещение никеля из металлической фазы в оксидную фазу в окислительных условиях.

Подходящие для применения исходные материалы и соответствующие составы различных фаз металлокерамического материала по изобретению можно рассчитать с помощью компьютерной программы по термодинамике и проверить экспериментально путем

измерения с микронзондом Кастена или методом дисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX, от Energy Dispersive X-ray spectrometry) на металлографических шлифах, исследуемых методом СЭМ (сканирующая электронная микроскопия).

Металлокерамический материал согласно изобретению может применяться:

1) в качестве монолитного материала электрода, предпочтительно инертного анода, причем указанный монолитный материал перед его погружением в криолитную ванну мог быть предварительно подвергнут обработке путем предварительного окисления (например, при температуре 900–1000°C на воздухе в течение периода примерно от 2 до 10 часов),

2) в качестве материала покрытия, например, толщиной примерно от 0,5 до 20 мм, металлической основы (иначе говоря, металлического сердечника), в целях получения электрода, предпочтительно инертного анода,

3) в качестве материала одного или нескольких промежуточных слоев между металлической основой и слоем металлокерамического материала, богатого оксидом, то есть имеющего более высокую массовую долю оксидной фазы, чем массовая доля оксидной фазы в металлокерамическом материале по изобретению, или состоящего из чистого оксида, при этом все вместе образует электрод, предпочтительно инертный анод.

Когда металлокерамический материал согласно изобретению используется в качестве материала промежуточного слоя, он создает градиент химпотенциала и, как следствие, позволяет привести в соответствие коэффициенты расширения разных материалов электрода.

Таким образом, объектом настоящего изобретения является монолитный электрод, предпочтительно анод, состоящий из описанного выше металлокерамического материала по изобретению.

Другим объектом настоящего изобретения является электрод, предпочтительно анод, содержащий металлический сердечник, покрытый, полностью или частично, по меньшей мере одним слоем описанного выше металлокерамического материала по изобретению.

В одном варианте осуществления указанного электрода слой металлокерамического материала по изобретению нанесен путем осаждения металлокерамического материала, богатого оксидом или состоящего из чистого оксида. В этом случае слой металлокерамического материала согласно изобретению является промежуточным слоем, упомянутым выше. Таким образом, объектом изобретения является электрод, отличающийся тем, что слой металлокерамического материала по изобретению является промежуточным слоем, располагающимся между металлическим сердечником и слоем металлокерамического материала, богатого оксидом или состоящего из чистого оксида, который также содержится в указанном электроде.

В этих вариантах осуществления предлагаемого изобретением электрода, содержащего металлический сердечник, указанный металлический сердечник предпочтительно включает по меньшей мере один сплав никеля (Ni) и железа (Fe), причем массовые доли Ni и Fe следующие:

- $40\% \leq \text{Ni} \leq 85\%$, предпочтительно $55\% \leq \text{Ni} \leq 80\%$,
- $1,5\% \leq \text{Fe} \leq 60\%$, предпочтительно $20\% \leq \text{Fe} \leq 45\%$.

Указанный металлический сердечник из электродного материала может, кроме того, содержать медь (Cu) в следующей массовой доле $5\% \leq \text{Cu} \leq 40\%$.

Предпочтительно, массовые доли элементов в металлическом сердечнике являются следующими:

- $40\% \leq \text{Ni} \leq 70\%$,
- $20\% \leq \text{Fe} \leq 45\%$,
- $7\% \leq \text{Cu} \leq 20\%$.

Металлический сердечник из электродного материала может также содержать по меньшей мере один металл A, выбранный из алюминия (Al), кобальта (Co), хрома (Cr), марганца (Mn), молибдена (Mo), титана (Ti), циркония (Zr), олова (Sn), ванадия (V), ниобия (Nb), тантала (Ta) и гафния (Hf), или являющийся комбинацией этих металлов, причем массовая доля металла A в металлическом сердечнике следующая: $0,5\% \leq A \leq 30\%$.

Предпочтительно, массовые доли элементов в металлическом

сердечнике являются следующими:

$$40\% \leq \text{Ni} \leq 80\%,$$

$$15\% \leq \text{Fe} \leq 40\%,$$

$$0 \leq \text{Cu} \leq 20\%,$$

$$0,5\% \leq \text{A} \leq 15\%.$$

Кроме того, металлический сердечник может содержать по меньшей мере один редкоземельный элемент, предпочтительно выбранный из иттрия (Y), церия (Ce), лантана (La) и неодима (Nd).

Редкоземельный элемент составляет до 5 мас.% металлического сердечника электрода.

Электрод согласно изобретению, содержащий металлокерамический материал и металлический сердечник, какие описаны выше, имеет следующие преимущества:

- Благодаря вышеописанному составу, металлический сердечник обеспечивает хорошую электрическую проводимость и высокую механическую стабильность электрода.

- Массовая доля железа, содержащегося в металлическом сердечнике, составляющая от 15% до 60%, особенно хорошо подходит, чтобы металлический сердечник мог питать железом металлокерамический материал. Действительно, в ходе электролиза потеря железа металлокерамическим материалом может компенсироваться тем, что железо будет перемещаться от металлического сердечника к металлокерамическому материалу (вследствие процессов окисления), в частности, через дефекты катионной решетки в оксидных структурах, содержащихся в указанном металлокерамическом материале.

- В металлическом сердечнике никель придает жаростойкость сплаву Ni-Fe (а именно, сохранение механических свойств при высокой температуре) и стойкость к окислению.

- Состав металлического сердечника был выбран таким образом, чтобы избежать ухудшения металлического сердечника из-за окисления и/или фторирования.

- Металлический сердечник выгоден локальным сохранением восстановительного потенциала, противодействующего

окислительному потенциалу металлокерамического материала со стороны криолитной ванны, причем указанный окислительный потенциал связан с реакцией электролиза в криолитной ванне, в которую погружен электрод согласно изобретению.

Описанный выше электрод предпочтительно является анодом.

Объектом изобретения является также электролизер, содержащий по меньшей мере один электрод, какой описан выше.

Объектом настоящего изобретения является также способ получения вышеописанного металлокерамического материала, являющийся способом порошковой металлургии или способом термического напыления, причем указанный способ отличается тем, что в качестве исходного материала используются по меньшей мере:

- железо в форме металла или сплава и, факультативно, медь и никель в форме металла или сплава,
- оксид, выбранный из оксидов: феррит никеля $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, NiO , Fe_2O_3 , CuO , Cu_2O , CuFeO_2 , шпинель типа $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ с $0 < x \leq 1$.

В одном варианте осуществления способа получения основная часть меди вносится в виде оксида, чтобы позволить реакцию восстановления оксида меди в металлическую медь. Железо предпочтительно вносится в форме металла в достаточном количестве, чтобы позволить полное восстановление оксида меди в металлическую медь. Эта твердофазная реакция восстановления оксида меди железом лежит в основе структуры металлокерамического материала согласно изобретению, состоящей из двух переплетенных решеток (иначе, двух перколяционных фаз), и получения фазы оксида железа и никеля, богатой железом и бедной никелем.

Внесение кислорода для оксидной фазы через оксид меди предпочтительнее, чем прямое внесение через оксид железа из-за пространственной упорядоченности оксидных и металлических фаз вследствие реакции восстановления.

Предпочтительно, от 30% до 100% меди вносится в виде оксидов меди, таких как CuO , Cu_2O , $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ с $0 < x \leq 1$, CuFeO_2 . Предпочтительно, более 50% меди, еще более предпочтительно более 80% меди вносится в виде оксида меди.

Предпочтительно, от 30% до 100% железа вносится в виде металлического железа. Предпочтительно, более 50% железа, еще более предпочтительно более 80% железа вносится в виде металлического железа.

Таким образом, металлокерамический материал согласно изобретению может быть получен, например, способом порошковой металлургии.

В случае получения способом порошковой металлургии твердофазная реакция восстановления оксида меди железом происходит во время спекания материала после смешения и прессования исходных материалов.

Такой способ получения выгоден, в частности, когда металлокерамический материал согласно изобретению предназначен для использования в качестве монолитного материала инертного анода для электролиза.

Можно также предусмотреть и другие способы получения металлокерамического материала, например, когда металлокерамический материал предназначен для применения в виде покрытия на металлической основе, или в зависимости от формы инертного анода, которую желательно получить, а также от числа слоев, их состава и их толщины. Эти способы могут применяться по отдельности или в комбинации друг с другом.

Например, металлический сердечник инертного анода может быть изготовлен способом, выбранным из плавки, литья в форму (предпочтительно, литье по восковым моделям или литье в песчаные формы), или методом горячей обработки давлением, как прокатка, экструзия, или же методом порошковой металлургии.

Наконец, один или несколько разных слоев металлокерамического материала по изобретению могут быть нанесены на металлический сердечник способом, выбранным из:

- способов напыления, например:

- плазменное напыление,

- высокоскоростное газопламенное напыление (HVOF, акроним от High Velocity Oxy-Fuel),

- высокоскоростное газопламенное напыление при высоком давлении (HPVOF, акроним от High-Pressure High Velocity Oxi-

Fuel),

высокоскоростное воздушно-пламенное напыление (HVAF, акроним от "High Velocity Air Fuel),

детонационная пушка,

холодное распыление,

– способов нанесения слоев с помощью порошковой металлургии, таких, как естественное спекание и холодное изостатическое прессование.

В одном варианте осуществления изобретения, в котором металлический сердечник был изготовлен заранее, поверхность металлического сердечника предпочтительно подвергают предварительной обработке, чтобы удалить примеси, обусловленные плавкой, и улучшить адгезию слоя металлокерамического материала по изобретению.

В одном варианте осуществления изобретения инертный анод может также содержать один или несколько промежуточных слоев, состоящих из металлокерамического материала по изобретению, которые были осаждены между металлическим сердечником и слоем металлокерамического материала, богатого оксидом или состоящего из чистого оксида.

Промежуточный слой, образованный из металлокерамического материала по изобретению, помогает компенсировать механические напряжения, вызванные разницей коэффициентов расширения металлического сердечника и слоя металлокерамического материала, богатого оксидом или состоящего из чистого оксида.

Толщина промежуточного слоя может составлять от ста микрон до нескольких миллиметров.

Этот инертный анод может быть также изготовлен путем совместного спекания, методом аддитивного производства или же с помощью лазерного метода (например, лазерная сварка или лазерное спекание).

После изготовления металлический сердечник анода равномерно покрывают по меньшей мере одним плотным и адгезивным слоем металлокерамического материала согласно изобретению.

Когда металлокерамический материал согласно изобретению используется в качестве материала монолитного анода или же когда

его осаждают на металлический сердечник, чтобы получить анод, можно осуществить обработку предварительным окислением, чтобы на поверхности указанного металлокерамического материала и, следовательно, инертного анода, образовался плотный защитный слой феррита никеля, богатый никелем, который был подробно описан выше и который плохо растворяется в криолитной ванне электролизера.

Как уже объяснялось, без обработки предварительным окислением защитный слой будет образован непосредственно при введении материала анода в криолитную ванну и запуска электролиза, что создает благоприятные условия для окисления поверхности материала анода.

Описание фигур

Фигура 1 показывает снимок, полученный при исследовании методом СЭМ с обратнорассеянными электронами, части сердечника монолитного анода, состоящего из металлокерамического материала согласно изобретению, после обработки предварительным окислением.

Фигура 2 показывает снимок, полученный при исследовании методом СЭМ с обратнорассеянными электронами, части поверхности монолитного анода, состоящего из металлокерамического материала согласно изобретению, показанного на фигуре 1.

Фигура 3 показывает снимок, полученный при исследовании методом СЭМ с обратнорассеянными электронами, части поверхности монолитного анода, состоящего из металлокерамического материала согласно изобретению, показанного частью на снимках с фигур 1 и 2, после 96 часов электролиза при токе $0,6 \text{ А/см}^2$.

Фигура 4 показывает снимок, полученный при исследовании методом СЭМ с обратнорассеянными электронами, части поверхности монолитного анода, состоящего из металлокерамического материала согласно изобретению, показанного частью на снимках с фигур 1 и 2, после 506 часов электролиза при токе $0,8 \text{ А/см}^2$.

Фигура 5 является графиком, показывающим затронутую внутреннюю толщину монолитного анода, показанного частью на фигурах 1-4, в зависимости от продолжительности электролиза.

Фигура 6 является графиком, показывающим содержание никеля,

выраженное как функция содержания x оксидных фаз феррита никеля составом $Ni_xAl_yFe_{3-x-y}O_4$ и монооксида составом $Ni_xFe_{1-x}O$, а также массовое содержание никеля в металлической фазе в зависимости от расстояния от поверхности монолитного анода, показанного частью на фигурах 1-4, после 211 часов электролиза.

Фигура 7 является графиком, показывающим содержание никеля, выраженное как функция содержания x оксидных фаз феррита никеля составом $Ni_xAl_yFe_{3-x-y}O_4$ и монооксида составом $Ni_xFe_{1-x}O$, а также массовое содержание никеля в металлической фазе в зависимости от расстояния от поверхности монолитного анода, показанного частью на фигурах 1-4, после 506 часов электролиза.

Фигура 8 является графиком, показывающим ход потенциала электролиза в течение 506 часов электролиза для монолитного анода, показанного частью на фигурах 1-4.

Фигура 9 показывает снимок, полученный при исследовании методом СЭМ с обратнорассеянными электронами, части слоя металлокерамического материала согласно изобретению, который содержится в аноде, состоящем из металлического сердечника, покрытого указанным металлокерамическим материалом, после спекания.

Фигура 10 показывает снимок, полученный при исследовании методом СЭМ с обратнорассеянными электронами, той же части слоя металлокерамического материала, какая показана на фигуре 9, после 230 часов электролиза.

Экспериментальная часть

Металлокерамические материалы согласно изобретению готовили путем смешения порошков в следующих массовых долях:

- 12% $NiFe_2O_4$,
- 3% Cu,
- 32% CuO,
- 5% Ni,
- 48% железо-никелевого сплава (массовые содержания никеля и железа в этом сплаве составляли 50).

Затем осуществляли спекание в атмосфере аргона при $1250^{\circ}C$, чтобы получить монолитные аноды, состоящие из

металлокерамического материала согласно изобретению.

Наконец, полученные таким способом аноды подвергали обработке предварительным окислением на воздухе при 930°C в течение 9 часов.

Для всех экспериментов, проведенных на указанных анодах, условия электролиза были следующими: криолитная ванна с исходным криолитным отношением 2,2 и содержанием (в массовых процентах) 5% CaF_2 и 7,5% глинозема. Криолитное отношение представляет собой мольное отношение NaF к AlF_3 .

Температура ванны поддерживалась на уровне 960°C при токе от 0,6 А/см² до 0,8 А/см². Потенциал электролиза в продолжении всего времени экспериментов оставался постоянным в пределах стандартного отклонения порядка 0,25В, включая изменения поверхности металла.

Исследования шлифов анодов после электролиза, обмазки и резки показали, что внутренний объем указанных анодов изменился очень мало, как после 96 часов, так и после 211 часов и 506 часов электролиза.

Эти исследования свидетельствуют об отличной стойкости металлокерамического материала согласно изобретению при его применении в качестве инертного анода в процессе электролиза, причем в течение очень значительного периода (до 506 часов). Эти эксперименты продемонстрировали промышленную выгоду металлокерамического материала согласно изобретению.

Фигура 1 показывает снимок, полученный при исследовании методом СЭМ с обратнорассеянными электронами, части сердечника монолитного анода, состоящего из металлокерамического материала согласно изобретению, который был получен из смеси порошков и описанного выше спекания и последующей обработки предварительным окислением.

Фигура 2 показывает снимок, полученный при исследовании методом СЭМ с обратнорассеянными электронами, части поверхности монолитного анода, состоящего из металлокерамического материала согласно изобретению, показанного частью на фигуре 1.

На фотографиях с фигур 1 и 2 можно видеть различные фазы,

присутствующие в металлокерамическом материале:

- металлическая фаза 1 сплава никеля и меди (белые зоны),
- оксидная фаза 2 феррита никеля $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (темно-серые зоны),
- поры 3 (черные пятна),

Кроме того, на снимке с фигуры 2 можно видеть:

- моноксидную фазу 5 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ (светло-серая),
- фазу 4 феррита никеля с составом $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$ на поверхности металлокерамического материала (темно-серые зоны), которая соответствует описанному выше защитному слою,
- оксидную фазу 6, богатую медью.

Как пояснялось выше, слой феррита никеля, который образуется на поверхности металлокерамического материала по изобретению, очень выгоден, так как он является адгезивным и связным, что способствует высокой стойкости указанного металлокерамического материала даже в таких агрессивных условиях, как например, условия в криолитной ванне, используемой в процессе получения алюминия электролизом.

Кроме того, этот слой феррита никеля будет постоянно обновляться в ходе электролиза, как свидетельствуют фигуры 3 и 4, показывающие снимки, полученные при исследовании методом СЭМ с обратнорассеянными электронами, части монолитного анода, показанного частью на снимках с фигур 1 и 2, после 96 часов и 506 часов электролиза, соответственно.

Действительно, на фигурах 3 и 4 виден защитный слой феррита никеля, плотно прилегающего по всему периметру анода. Толщина этого защитного слоя составляет примерно 20-30 мкм. Таким образом, после 96 часов и даже после 506 часов электролиза защитный слой феррита никеля всегда присутствует на поверхности анода, имея по существу неизменную толщину.

Фигура 5 является графиком, показывающим затронутую внутреннюю толщину монолитного анода, показанного частями на фигурах 1-4, в продолжении 506 часов электролиза.

Под "затронутой внутренней толщиной" понимается толщина, в которой состав материала отличается от состава в сердечнике анода, причем состав сердечника анода соответствует начальному

составу металлокерамического материала перед электролизом.

Из графика на фигуре 5 видно, что затронутая внутренняя толщина линейно изменяется с низкой скоростью, из расчета 12 мкм/час, в ходе 506 часов электролиза. Этот график свидетельствует об отличной стабильности металлокерамического материала согласно изобретению, являющегося стойким в агрессивных условиях криолитной ванны в процессе электролиза. Износ материала анода является очень низким, меньше 0,2 мм после 606 часов электролиза.

Фигура 6 является графиком, показывающим содержание никеля, выраженное как функция содержания x оксидных фаз феррита никеля составом $Ni_xAl_yFe_{3-x-y}O_4$ и монооксида составом $Ni_xFe_{1-x}O$, а также массовое содержание никеля в металлической фазе в зависимости от расстояния от поверхности монолитного анода, показанного частью на фигурах 1-4, после 211 часов электролиза.

Фигура 7 является графиком, показывающим содержание никеля, выраженное как функция содержания x оксидных фаз феррита никеля составом $Ni_xAl_yFe_{3-x-y}O_4$ и монооксида составом $Ni_xFe_{1-x}O$, а также массовое содержание никеля в металлической фазе в зависимости от расстояния от поверхности монолитного анода показанного частью на фигурах 1-4, после 506 часов электролиза.

Как видно из графиков на фигурах 6 и 7, кривые изменения количеств никеля в оксидных фазах и в металлической фазе сравнимы, но расходятся в направлении сердечника анода. Таким образом, имеет место перемещение некоторого количества никеля из металлической фазы к оксидным фазам, причем тем глубже от поверхности анода, чем больше время электролиза.

Состав сердечника анода остается неизменным. Фронт модификации металлокерамического материала стремится медленно продвигаться от поверхности к сердечнику анода и на поверхности анода образуется стабильный горизонтальный участок состава.

Оба графика на фигурах 6 и 7 показывают, что анод, состоящий из металлокерамического материала согласно изобретению, остается стабильным в ходе электролиза и, таким образом, вполне подходит для его промышленного применения.

Как видно из графика на фигуре 7, состав оксидной фазы

стабилизируется на поверхности анода при более высоком содержании никеля, в частности, с фазой феррита никеля $Ni_xAl_yFe_{3-x-y}O_4$ при x близком к 0,9, что делает этот слой более стойким к коррозии криолитной ванной. Никель из металлической фазы возвращается либо в феррит никеля, либо в моноксидную фазу. Никель довольно плохо растворяется в криолитной ванне, что подтверждается графиком на фигурах 6 и 7.

Фигура 8 является графиком, отслеживающим потенциал электролиза в течение 506 часов для монолитного анода, показанного частично на фигурах 1-4. Установлено, что анод имеет стабильное поведение. Продвижение фронта модификации не влияет на потенциал электролиза, в частности, благодаря высокой доле металлической фазы в металлокерамическом материале, что поддерживает повышенную проводимость.

Фигура 9 показывает снимок, полученный при исследовании методом СЭМ с обратнорассеянными электронами, границы раздела между металлическим сердечником с составом $Ni_{60}Fe_{25}Cu_{10}$ и металлокерамическим материалом согласно изобретению, для анода, который был получен спеканием при $1200^{\circ}C$. Металлокерамический материал содержал 68% оксида феррита никеля с составом $Ni_{0,04}Fe_{2,96}O_4$ и 32% металла, содержащего 50% Ni, 40% Cu и 10% железа.

Фигура 10 показывает снимок, полученный при исследовании методом СЭМ с обратнорассеянными электронами, этой же границы раздела, показанной на фигуре 9, через 230 часов электролиза.

На фигурах 9 и 10 можно различить фазу 7 металлического сердечника.

Сравнивая две фотографии на фигурах 9 и 10, можно отметить, что границы раздела "металлический сердечник/металлокерамический материал согласно изобретению" у анода очень близки, и что, таким образом, граница раздела остается стабильной после 230 часов электролиза. Граница раздела является связной, и отсутствует инфильтрация ванны после 230 часов электролиза. Это свидетельствует о стабильности в процессе электролиза анода, состоящего из металлического сердечника,

покрытого металлокерамическим материалом согласно изобретению.

Кроме того, на границе раздела не было обнаружено никакого фтора. Это означает, что анод не был подвержен коррозии после 230 часов электролиза.

Эти экспериментальные результаты демонстрируют также всю промышленную выгоду, которую представляет металлокерамический материал согласно изобретению, когда он используется в качестве покрытия металлического сердечника электрода, в частности, анода. Такой вариант осуществления может быть особенно предпочтителен для повышения срока службы анода благодаря регенерации металлокерамического материала в результате миграции железа из металлического сердечника в металлокерамический материал.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Металлокерамический материал, содержащий, в массовых процентах, по меньшей мере:

- 50-90%, предпочтительно 60-80%, металлической фазы (1), которая включает по меньшей мере один сплав меди (Cu) и никеля (Ni), причем указанный сплав содержит, в массовых процентах:

- 35-75%, предпочтительно 40-60%, более предпочтительно 45-55% никеля;

- 25-65%, предпочтительно 40-55%, более предпочтительно 45-55% меди;

- 10-50%, предпочтительно 20-40%, оксидной фазы (2,5), содержащей по меньшей мере железо, никель и кислород, в следующей массовой доле Ni: $0,2\% \leq \text{Ni} \leq 17\%$.

2. Металлокерамический материал по п. 1, отличающийся тем, что сплав меди (Cu) и никеля (Ni) содержит железо (Fe), причем массовая доля железа в указанном сплаве не превышает 20%, предпочтительно указанная массовая доля железа составляет от 2% до 15%, более предпочтительно от 4% до 10%.

3. Металлокерамический материал по любому из пунктов 1-2, отличающийся тем, что оксидная фаза (2,5) содержит также по меньшей мере один металл (M), выбранный из алюминия (Al), кобальта (Co), хрома (Cr), меди (Cu), марганца (Mn), титана (Ti), циркония (Zr), олова (Sn), ванадия (V), ниобия (Nb), тантала (Ta), иттрия (Y), гафния (Hf).

4. Металлокерамический материал по любому из пунктов 1-2, отличающийся тем, что указанная оксидная фаза содержит:

- моноксидную фазу (5) с составом $\text{Ni}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}$ со следующими массовыми долями:

$$0,3\% \leq \text{Ni} \leq 17\%,$$

$$60\% \leq \text{Fe} \leq 78\%,$$

$$0 \leq \text{M} \leq 10\%,$$

и/или

- оксидную фазу феррита никеля (2) с составом $\text{Ni}_x\text{M}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ со следующими массовыми долями:

$$0,2\% \leq \text{Ni} \leq 13\%,$$

$$60\% \leq \text{Fe} \leq 72\%,$$

$$0 \leq \text{M} \leq 8\%,$$

причем М является металлом, выбранным из алюминия (Al), кобальта (Co), хрома (Cr), меди (Cu), марганца (Mn), титана (Ti), циркония (Zr), олова (Sn), ванадия (V), ниобия (Nb), тантала (Ta), иттрия (Y), гафния (Hf) или комбинации этих металлов.

5. Металлокерамический материал по п. 4, отличающийся тем, что когда указанная оксидная фаза содержит оксидную фазу феррита никеля (2), указанная оксидная фаза феррита никеля (2) имеет состав $\text{Ni}_x\text{M}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ со следующими массовыми долями:

$$0,2\% \leq \text{Ni} \leq 10\%, \text{ предпочтительно } 0,2\% \leq \text{Ni} \leq 5\%,$$

$$83\% \leq \text{Fe} \leq 72\%, \text{ предпочтительно } 68\% \leq \text{Fe} \leq 72\%,$$

$$0 \leq \text{M} \leq 4\%, \text{ предпочтительно } 0 \leq \text{M} \leq 2\%.$$

6. Металлокерамический материал по п. 4, отличающийся тем, что когда оксидная фаза металлокерамического материала содержит моноксидную фазу (5), указанная моноксидная фаза (5) имеет состав $\text{Ni}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}$ со следующими массовыми долями:

$$0,3\% \leq \text{Ni} \leq 13\%, \text{ предпочтительно } 0,3\% \leq \text{Ni} \leq 8\%,$$

$$65\% \leq \text{Fe} \leq 78\%, \text{ предпочтительно } 70\% \leq \text{Fe} \leq 78\%,$$

$$0 \leq \text{M} \leq 4\%, \text{ предпочтительно } 0 \leq \text{M} \leq 2\%.$$

7. Металлокерамический материал по любому из п.п. 1-6, отличающийся тем, что металлическая фаза (1) содержит также по меньшей мере один редкоземельный элемент, выбранный из иттрия (Y), церия (Ce), лантана (La) и неодима (Nd).

8. Обработанный металлокерамический материал, который может быть получен обработкой путем предварительного окисления металлокерамического материала по любому из пунктов 1-7.

9. Обработанный металлокерамический материал по п. 8, отличающийся тем, что обработка предварительным окислением проводится на воздухе при температуре от 900°C до 1000°C в течение периода от 2 до 10 часов.

10. Обработанный металлокерамический материал, отличающийся тем, что он является металлокерамическим материалом по любому из

пунктов 2-7, который частично или полностью покрыт защитным слоем (4) с составом $\text{Ni}_{0,9}\text{M}_y\text{Fe}_{2,1-y}\text{O}_4$.

11. Обработанный металлокерамический материал по п. 10, отличающийся тем, что толщина защитного слоя (4) составляет от 15 до 30 мкм.

12. Монолитный электрод, состоящий из металлокерамического материала по любому из пунктов 1-7 или из обработанного металлокерамического материала по любому из п.п. 8-11.

13. Электрод, содержащий металлический сердечник, частично или полностью покрытый по меньшей мере одним слоем:

- металлокерамического материала по любому из пунктов 1-7, или

- обработанного металлокерамического материала по любому из пунктов 8-11.

14. Электрод по п. 13, отличающийся тем, что указанный металлический сердечник содержит по меньшей мере один сплав никеля (Ni) и железа (Fe), причем массовые доли Ni и Fe следующие:

$40\% \leq \text{Ni} \leq 85\%$, предпочтительно $55\% \leq \text{Ni} \leq 80\%$,

$15\% \leq \text{Fe} \leq 60\%$, предпочтительно $20\% \leq \text{Fe} \leq 45\%$.

15. Электрод по п. 14, отличающийся тем, что указанный металлический сердечник содержит, кроме того, медь (Cu) в следующей массовой доле: $5\% \leq \text{Cu} \leq 40\%$.

16. Электрод по п. 15, отличающийся тем, что массовые доли элементов в металлическом сердечнике следующие:

$40\% \leq \text{Ni} \leq 70\%$;

$20\% \leq \text{Fe} \leq 45\%$;

$7\% \leq \text{Cu} \leq 20\%$.

17. Электрод по любому из пунктов 13-16, отличающийся тем, что металлический сердечник из электродного материала содержит, кроме того, по меньшей мере один металл А, выбранный из алюминия (Al), кобальта (Co), хрома (Cr), марганца (Mn), молибдена (Mo), титана (Ti), циркония (Zr), олова (Sn), ванадия (V), ниобия (Nb), тантала (Ta) и гафния (Hf), или является комбинацией эти металлов, причем массовая доля металла А в металлическом

сердечнике следующая: $0,5\% \leq A \leq 30\%$.

18. Электрод по п. 17, отличающийся тем, что массовые доли элементов в металлическом сердечнике следующие:

$$40\% \leq \text{Ni} \leq 80\%;$$

$$15\% \leq \text{Fe} \leq 40\%;$$

$$0 \leq \text{Cu} \leq 20\%;$$

$$5\% \leq A \leq 15\%.$$

19. Электрод по любому из пунктов 13-18, отличающийся тем, что металлический сердечник содержит также по меньшей мере один редкоземельный элемент, выбранный из иттрия (Y), церия (Ce), лантана (La) и неодима (Nd).

20. Электрод по любому из п.п. 13-19, отличающийся тем, что указанный слой металлокерамического материала по любому из п.п. 1-7 или указанный слой обработанного металлокерамического материала по любому из пунктов 8-11 является промежуточным слоем, находящимся между металлическим сердечником и слоем металлокерамического материала, богатого оксидом или состоящего из чистого оксида, который также содержится в указанном электроде.

21. Электрод по любому из п.п. 12-20, отличающийся тем, что он является анодом.

22. Электролизер, содержащий по меньшей мере один электрод по любому из пунктов 12-21.

23. Способ получения металлокерамического материала по любому из п.п. 1-7, являющийся способом порошковой металлургии или способом термического напыления, отличающийся тем, что в указанном способе получения в качестве сырья используется по меньшей мере:

- железо в форме металла или сплава и, факультативно, медь и никель в форме металла или сплава,
- оксид, выбранный из оксидов: феррит никеля $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, NiO , Fe_2O_3 , CuO , Cu_2O , CuFeO_2 , шпинель типа $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ с $0 < x \leq 1$.

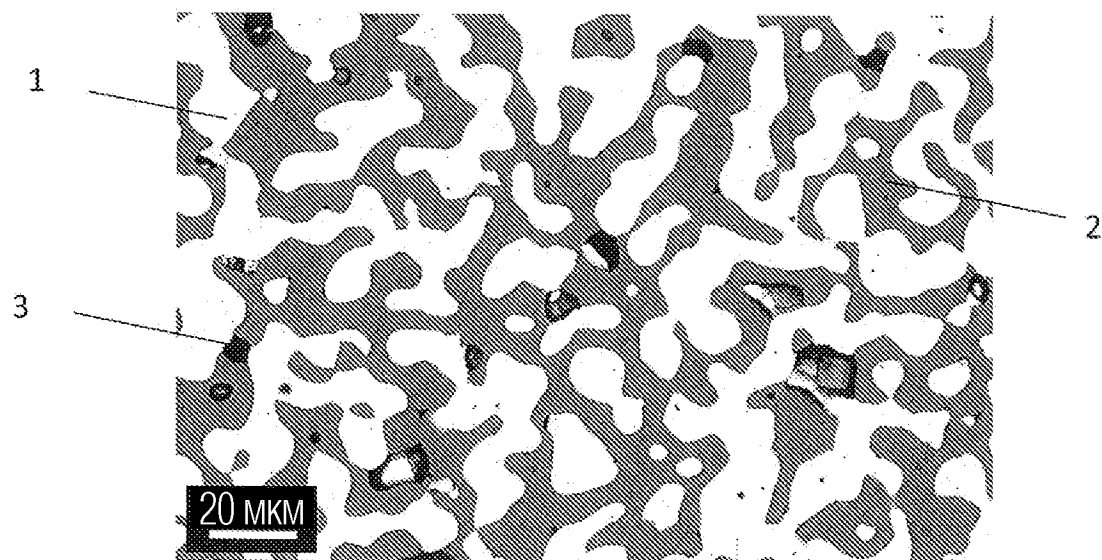
24. Способ получения по п. 23, отличающийся тем, что от 30% до 100% меди вносится в виде оксида.

25. Способ получения по п. 23 или 24, отличающийся тем, что

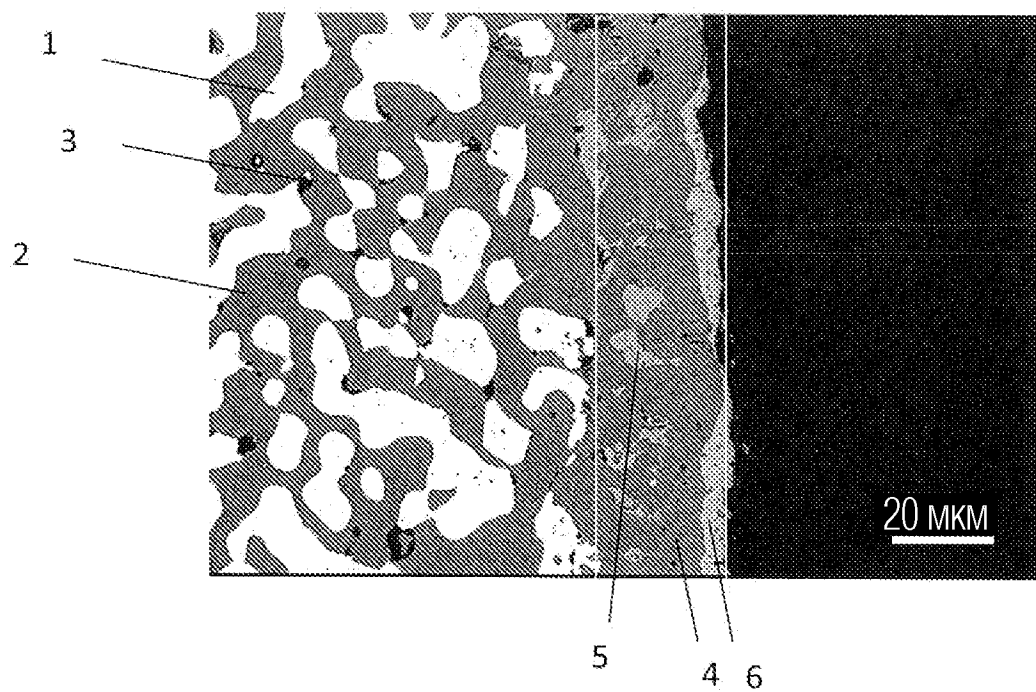
от 30% до 100% железа вносится в виде металлического железа.

По доверенности

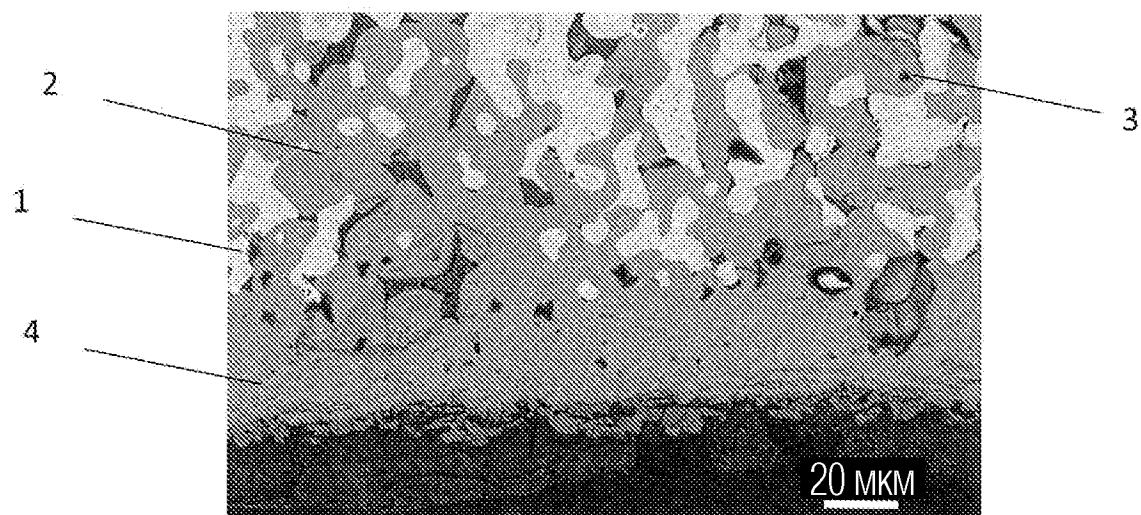
1/5



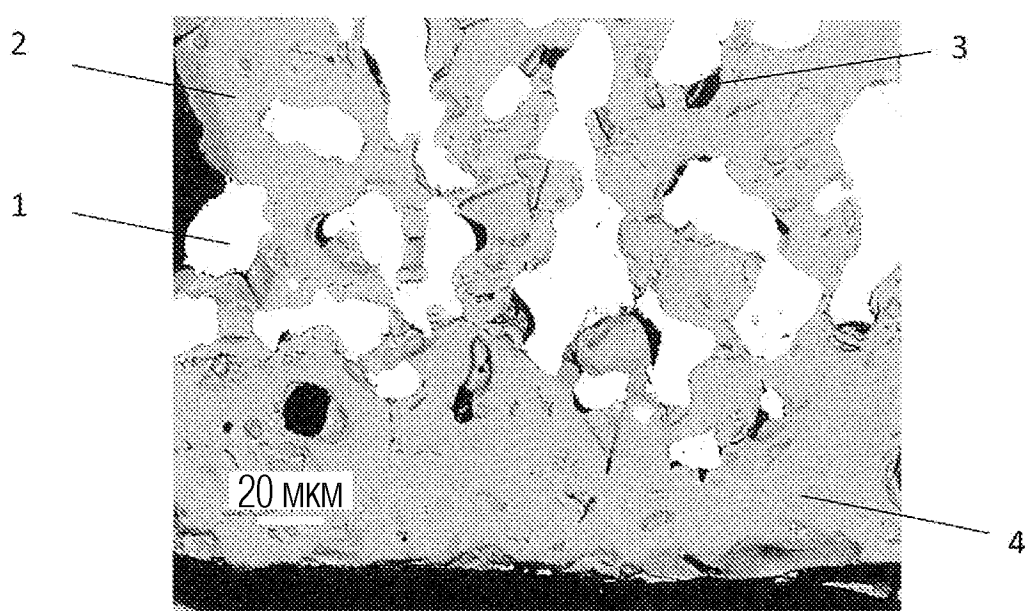
ФИГ. 1



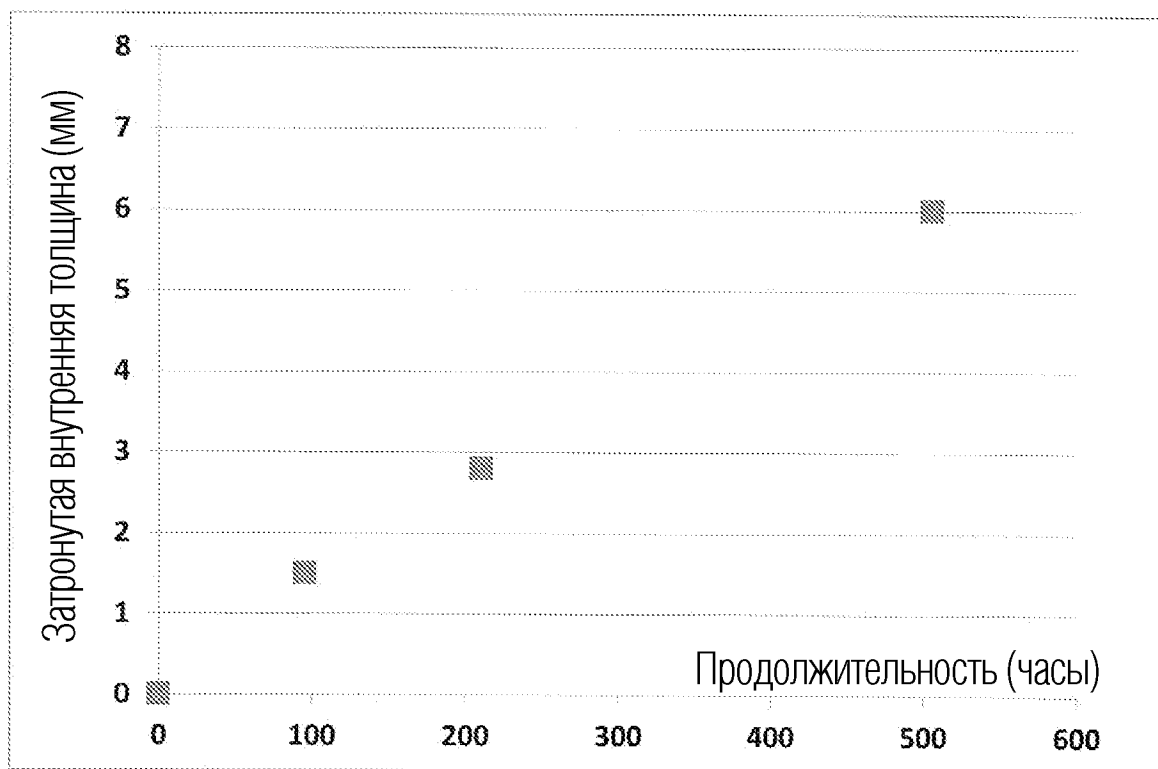
ФИГ. 2



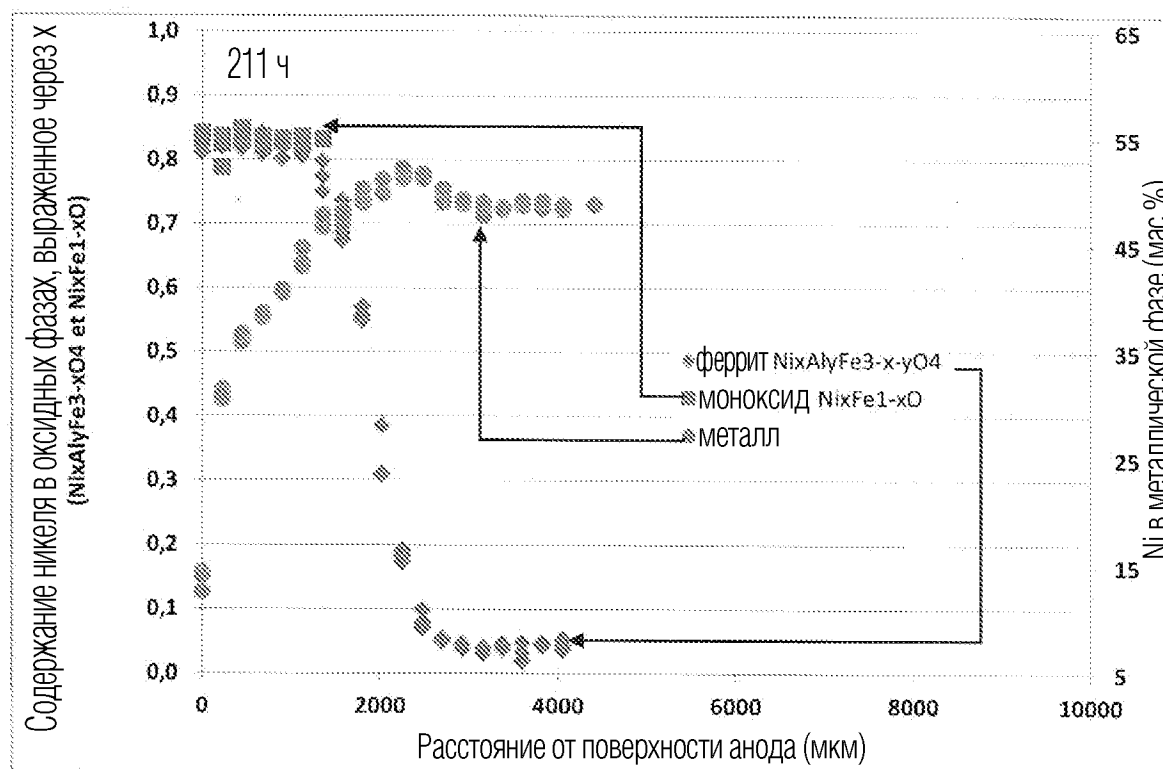
ФИГ. 3



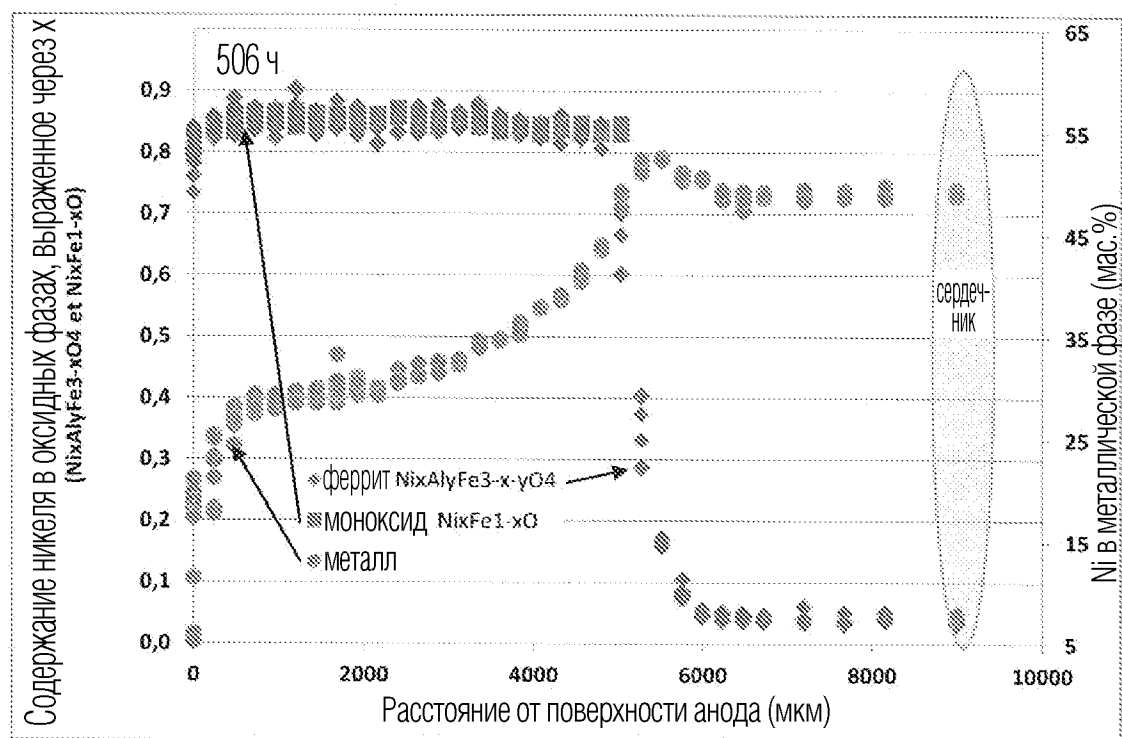
ФИГ. 4



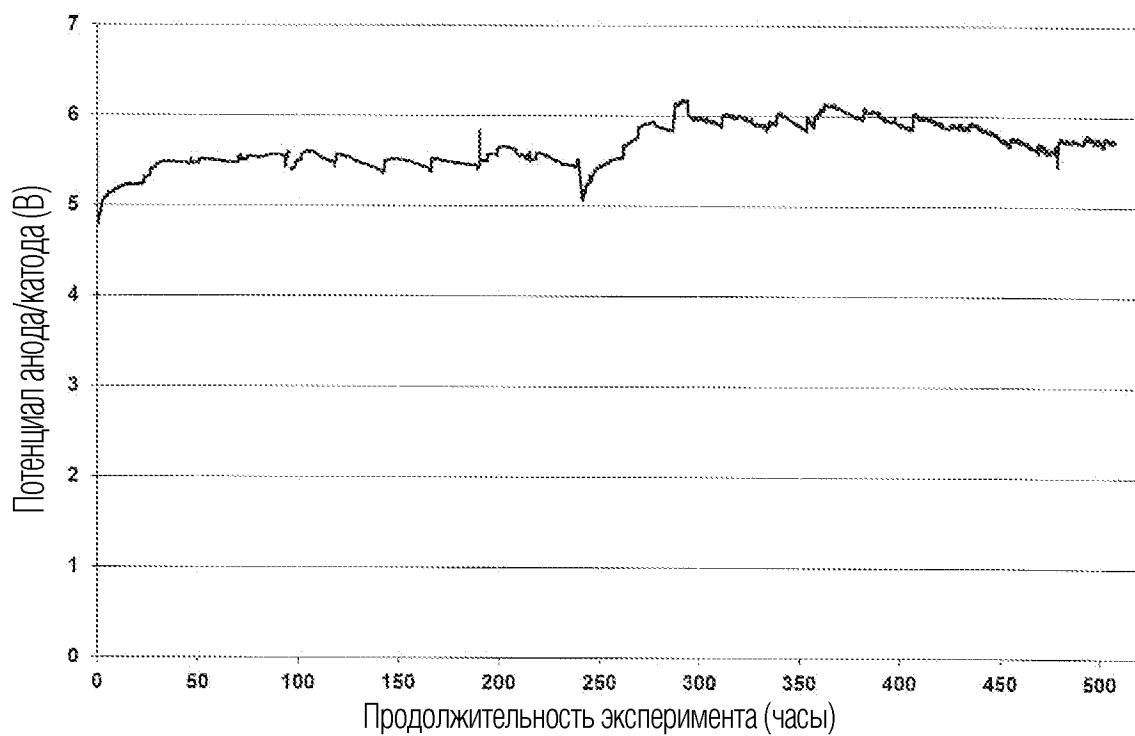
ФИГ. 5



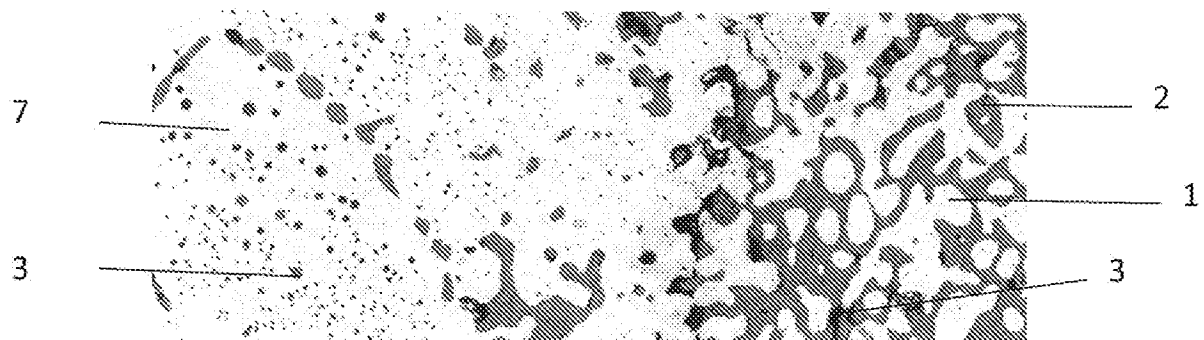
ФИГ. 6



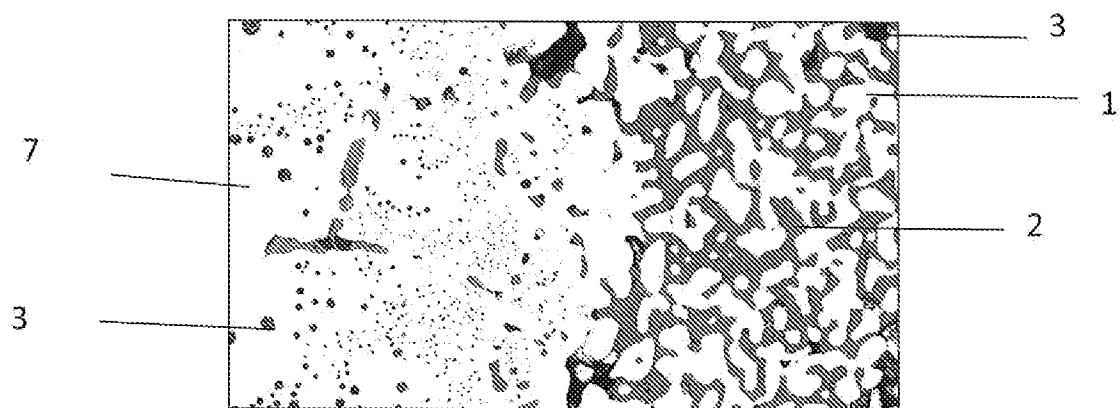
ФИГ. 7



ФИГ. 8



ФИГ. 9



ФИГ. 10