



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132596

(51) Int. Cl.² C 25 C 3/12

(21) Patentsøknad nr. 4120/72
(22) Inngitt 14.11.72
(23) Løpedag 14.11.72

(41) Ålment tilgjengelig fra 18.05.73
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 25.08.75
(30) Prioritet begjært 16.11.71, Sveits, nr. 16605/71

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for påføring av beskyttelseski
kt på anoder for omgivelsenøytral drift.

(71)(73) Søker/Patenthaver SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG,
CH-3965 Chippis, Sveits.

(72) Oppfinner KUGLER, Tibor, Thayngen,
RIEGER, Hans Wolfhart, Beringen,
Sveits.

(74) Fullmektig Siv.ing. Henrik Levkowetz,
J.K. Thorsens Patentbureau, Oslo.
(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 3442786 (204-290)

132596

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for fremstilling av anoder for omgivelsenøytral drift ved smelteelektrolytisk fremstilling av aluminium, idet anodens overflate påføres et beskyttelsesskikt bestående av et material som beskytter anoden mot påvirkning fra omgivelsene og er løsbart i elektrolytten. Det katodetilsluttede kar for fremstilling av aluminium ved smelteelektrolyse inneholder smeltet aluminium samt en elektrolytt som flyter ovenpå aluminiumet og inneholder aluminiumoksyd. På den side av elektrolytten som vender direkte mot atmosfæren dannes det en fast skorpe, og denne påføres i sin tur med et lag av aluminiumoksyd (Al_2O_3) for periodisk anrikning av elektrolytten og termisk isolasjon av badet. Anodene som består av et syntetisk tilvirket karbonmaterial, trenger igjennom aluminiumoksydlaget og skorpen og strekker seg nedover i elektrolytten. Skorpen sluttet vanligvis ikke tett rundt hver anode, idet det dannes et gap rundt anodeomkretsen på grunn av utstrømmende gasser og andre påvirkninger. Forbruket av en anode under drift, hvilket også er kjent under uttrykket "avbrenning", utgjøres av en primær og en sekundær avbrenning basert på to oksydasjonsforløp, som i det følgende vil bli betraktet hver for seg.

Ved den primære avbrenning vil det oksygen som frigjøres fra aluminiumoksydet under smelteelektrolysen, angripe karbonmaterialet i anoden, således at det dannes en gassblanding av karbondioksyd og karbon-monooksyd, og som for det meste stiger opp langs anodeoverflaten og ut gjennom det nevnte gap.

Denne reaksjon, som bevirker mesteparten av avbrenningen, foregår eksotermisk og medfører oppvarming av elektrolytten og derved

132596

reduksjon av den nødvendige energi som må tilføres elektrolytten. Denne primære avbrenning er uunngåelig ved karbonanoder.

Dette gjelder imidlertid ikke den nevnte sekundære avbrenning, som er basert på en annen oksydasjonsprosess og utgjør en økonomisk belastning av cellens drift. Foreliggende oppfinnelse angår således en motvirkning av denne sekundærabrenning, som har følgende årsak:

Temperaturen av elektrolysebadet i cellen (hvilket vil si katodekaret) ligger i området $950 - 980^{\circ}\text{C}$, og denne varmekilde overfører en viss varmemengde til karbonanodene, således at det vil oppstå en temperaturgradient mellom den side av anoden som vender mot badet og den side som vender bort fra badet. På grunn av denne varmeoverføring til anodene, vil anodeoverflatene oppvise en temperaturforskjell mellom en maksimaltemperatur på 980°C og en laveste temperatur på 400°C . Samtidig omgis den del av anoden som befinner seg utenfor badet, av en atmosfære av luft blandet med en gassblanding av karbonmonooksyd og karbondioksyd samt mindre mengder fordampete fluorider som hovedsaklig stiger opp gjennom nevnte gap rundt anoden og forbrenner i luft. Ved anodens høye temperatur har denne atmosfære en oksyderende virkning, og understøtter således avbrenningen. De avbrenningsreaksjoner som opptrer i denne forbindelse, frembringer, i motsetning til den oksydasjonsprosess som bevirker primærabrenningen, intet tilskudd til badets oppvarming og derved reduksjon av den nødvendige energitilførsel, men frembringer uproduktive tap av karbon, som, for en bestemt produsert aluminiumsmengde, kan oppgå til 8% av det totale forbruk av anodekarbon.

Det er kjent å fremstille en anode som under drift er hovedsaklig nøytral overfor sine omgivelser, hvilket vil si at den ikke er utsatt for sekundær avbrenning. Under denne fremstilling påføres anodeoverflaten et belegg som hindrer oksyderende stoffer fra å angripe den del av anodeoverflaten som ligger utenfor cellens elektrolysebad. Ved denne fremgangsmåte påføres anoden et belegg som fremstilles ved støpning av aluminium på anodeoverflaten. For at belegget skal kunne utføre sin påtenkte funksjon, må det

132596

ha en tykkelse på minst en centimeter, men fortrinnsvis flere centimeter, hvilket krever en betraktelig arbeidsinnsats. Et belegg av denne type kan nemlig ikke påføres anodeoverflaten uten støpeformer eller lignende midler, som krever en rekke arbeidsoperasjoner som hovedsaklig er manuelle og medfører vesentlige omkostninger. For å unngå innføring av oksydasjonsprodukter, må det tas spesielle forholdsregler når aluminiumsmelten føres til støpeprosessen. I tillegg må det sørges for at aluminiumets evne til å fukte karbonmaterialet, hvilken i og for seg ikke er særskilt god, ikke ytterligere nedsettes på grunn av uriktig behandling. Som tidligere nevnt utgjør den sekundære avbrenning opp til 8% av det totale karbonforbruk ved fremstilling av en gitt aluminiumsmengde, og hvis det skal oppnås økonomiske fordeler ved eliminering av denne sekundære avbrenning, må de omkostninger som en sådan eliminering medfører, holdes innenfor den ovenfor angitte del av karbonomkostningene. På denne bakgrunn er de kjente fremgangsmåter av denne art ikke økonomisk tiltrekkende.

Fra U.S. patentskrift nr. 3.442.786 er det imidlertid kjent en fremgangsmåte som går ut på at flytende aluminium som føres av en luftstråle bringes til å slå seg ned i forstøvet tilstand på anodeoverflaten. På overflaten av de små aluminiumsdråper oppstår imidlertid en viss mengde aluminiumoksyd ved reaksjon mellom aluminium og luftens oksygen. Denne oksydmengde vil variere i avhengighet av aluminiumdråpenes hastighet, materialets temperatur, luftstrømmens drivtrykk samt avstanden mellom utløpsdysen og den anodeflate som skal overtrekkes. Hvis imidlertid oksydmengden overskrider 10% av den totale påførte materialmengde, vil imidlertid i henhold til det ovenfor nevnte patentskrift det påførte beskyttelseskikt ha en tendens til å slå sprekker slik at den omgivende oksyderende atmosfære vil kunne trenge inn til anodens karbonstamme og bevirke avbrenning av denne.

Oppfinnelsen utgår fra denne bakgrunn, og dens formål er å angi en fremgangsmåte for påføring av beskyttelseskikt på anoder som ikke skal påvirkes av sine omgivelser under aluminiumfremstilling ved smelteelektrolyse, og hvis materialomkostninger er minimale i forhold til de besparelser som oppnås ved eliminering av den

132596

sekundære avbrenning, samtidig som det oppnås stor sikkerhet mot sprekkdannelser i skiktet.

Denne fremgangsmåte har som særtrekk i henhold til oppfinnelsen at aluminiumoksyd eller aluminiumoksyd og aluminium påføres i finfordelt form ved hjelp av en ionisert gasstråle med tilstrekkelig høyt energi-innhold til at det oppnås vedheftning mellom sjiktet materialet og anodeoverflaten samt en fortetting av det dispergerte påførte material.

Selv om det kan være nødvendig med påføring i flere omganger for å oppnå den ønskede tykkelse av belegget, vil likevel de kjente fremgangsmåter som omfatter støpeprosesser, forhindring av for sterk oksydering samt optimalisering av fuktningsgraden, være vesentlig dyrere.

Når det i henhold til oppfinnelsen påføres aluminiumoksyd som er ferdigdannet på forhånd, har det vist seg at et høyt oksydinnhold i skiktet materialet på ingen måte medfører sprekkdannelser. Beskyttelsesmaterialet innføres fint fordelt i gass-strålen og påføres anodeoverflaten ved hjelp av den iboende energi i strålen, som samtidig varmer opp nevnte overflate. Denne utførelse har den fordel at vedheftning og oppbygning av det påførte material foregår i en arbeidsoperasjon. Den samtidige oppvarmning av anodeoverflaten over et område rundt påføringsstedet, hindrer enhver avskalling av det påførte lag, samt utelukker ved hjelp av sjokkopppvarmning såvel oksydasjon av karbonmaterialet som av et eventuelt tidligere påført metallag, f.eks. av aluminium.

I en ionisert gass-stråle kan varmeinnholdet nå en verdi på 10^5 kcal/kg for gassen; men denne energi vil naturligvis bli innstilt i overensstemmelse med det materialet som skal påføres.

Den best mulige beskyttelse av anodeoverflaten mot påvirkninger fra omgivelsene, særskilt mot oksydasjon, kan bare oppnås hvis anodeoverflaten er dekket med et sådant lag som hefter godt til overflaten og er ugjennomtrengelig for gass. Det bør også kreves av dette lag at det, for å unngå avflakning og sprekkdannelse,

132596

er termisk vel tilpasset den termiske utvidelse av anoden, samtidig som belegget må utgjøres av et material som løses i elektrolytten uten å medføre forurensing av denne. Disse betingelser oppfylles aller best av aluminiumoksyd som er økonomisk i bruk og løses i elektrolytten uten å etterlate forurensninger.

For å forbedre vedheftningen og stabiliteten av et beskyttelseslag bestående av aluminiumoksyd, tilføres dette materialet fortrinnsvis i en ionisert gass-stråle av oksyderende art. Ved anvendelse av en ikke-oksyderende, ionisert gass-stråle kan det hende at i det minste en del av aluminiumoksydet går over i et sub-oksyd (Al_2O) og oksygen, således at den ønskede optimale adhesjon og stabilitet ikke kan oppnås. Forekomsten av nitrogen i den ioniserte gass-strøm kan, ved i det minste delvis omvandling av aluminiumoksydet, føres til frembringelse av aluminiumnitrid, som er uønsket ved dannelsen av et beskyttelseslag med best mulig vedheftning og stabilitet, og det bør således tas sikte på å oppnå en mest mulig nitrogenfri ionisert gass-stråle.

Et belegg av aluminiumoksyd som er dannet på den ovenfor angitte måte, oppviser nødvendigvis en viss åpen porøsitet, som i begrenset omfatning fremdeles vil tillate at det opptrer sekundær avbrenning. Denne kan imidlertid helt elimineres hvis aluminiumoksydet påføres i en tykkelse på 0,1 - 1,0 fortrinnsvis mellom 0,2 og 0,5 mm. Ved valg av en beleggtykkelse i dette området, oppnås statistisk sett en fullstendig stengning av gjennomgående porer.

For å sikre stengning av porene kan det først påføres et lag av aluminium med en tykkelse på 0,05 - 1,0 mm, hvorefter det ovenpå dette lag påføres aluminiumoksyd. Under drift oksyderer aluminium-laget på grunn av at oksyderende materialer trenger gjennom nevnte porer og denne oksydasjon bevirker stengning av porene.

For samme formål kan det videre først påføres et aluminiumslag av tykkelse 0,05 til 1,0 mm, og utenpå dette lag et blandingslag av keramikk og metall (Cermet-lag), bestående av aluminiumoksyd og aluminium med en tykkelse på 0,1 til 1,0 mm. Under drift av anoden vil aluminiumet i Cermet-laget samt det aluminium som ligger under

132596

dette lag, oksydere på en slik måte at de foreliggende porer lukkes.

Påføringen av et aluminiumslag på anodeoverflaten, og deretter et ytterligere lag av aluminiumoksyd eller et Cermet-lag, hvilket vil si et keramikk-metall-lag som består av aluminiumoksyd og aluminium, medfører den fordel at det ved dannelse av sprekker ved mekanisk påvirkning av belægget, oppnås en automatisk tetning av sprekkeene uten at det tilføres ytterligere midler for dette formål.

For fremstilling av et belegg som tetter sine porer ved oppvarming, vil det også være mulig å påføre som belegningsmaterial en Cermet-lignende blanding av aluminiumoksyd og aluminium i en tykkelse på 0,1 til 1,0 mm. Under drift vil aluminiumet oksydere og lukke de porer som trenger frem til anodeoverflaten, således at sekundær avbrenning utelukkes.

Når det gjelder de mekaniske og kjemiske egenskaper for et Cermet-lag, oppnås tilfredsstillende verdier hvis aluminiumoksyd og aluminium tilføres med et innbyrdes vektforhold mellom 10:1 og 2:1. For frembringelse av en ionisert gass-stråle kan både gass-stabiliserte og også vannstabiliserte plasmabrennere anvendes. I denne forbindelse foretrekkes en vannstabilisert plasmabrenner med en inngangseffekt på minst 40 kW og fortrinnsvis omkring 150 kW eller høyere. Brennere med effekt av denne størrelsesorden, hvilket for nærværende bare kan oppnås ved vannstabiliserte brennere, sikrer samtidig rask opphetning av en tilstrekkelig stor sone rundt påføringspunktet, således at enhver avflakning av et relativt tykt lag påført i smeltet tilstand kan unngås, såvel som enhver oksydasjon av karbonet eller av et eventuelt aluminium-lag som allerede er påført dette på grunn av den sjokkoppvarming som oppnås ved den høye brennereffekt.

Brennere av denne type er ikke ved sin konstruksjon begrenset til at det bare kan innføres ett material i den ioniserte gass-stråle. Det vil således være mulig å innføre ett eller flere materialer i

132596

plamsabrenneren, hvilket vil si i den ioniserte gass-stråle, således at enten et homogent eller et heterogent material vil bli påført som belegg, alt etter håndteringen av brenneren. En sådan innretning for frembringelse av en ionisert gass-stråle er således på grunn av sin innstillbare utgangseffekt, vel egnet for påføring av et beskyttelseslag på en anode som skal være nøytral overfor sine omgivelser, idet beskyttelseslaget utgjøres av et belegg av aluminiumoksyd eller eventuelt et lag av aluminium med et ytterligere lag av aluminiumoksyd ovenpå aluminiumslaget. Eventuelt kan det annet lag bestå av et Cermet-material eller Cermet-laget kan foreligge alene. Prisen for innretninger som frembringer en ionisert gass-stråle er relativt lav i forhold til de fordeler som oppnås ved undertrykkelse av nevnte sekundære avbrenning, således at oppfinnelsens formål fremdeles er oppnådd hvis for eksempel to innretninger av den angitte type anvendes for fremstilling av et sammensatt belegg bestående av et aluminiumlag og et utenforliggende lag av aluminiumoksyd, idet den ene av nevnte innretninger påfører aluminiumslaget og den annen laget av aluminiumoksyd.

Anvendelse av to innretninger for fremstilling av ioniserte gass-stråler er også hensiktsmessig ved tilvirkning av et belegg som utgjøres av et aluminiumlag med et utenforliggende Cermet-lag. Ved fremstilling av et sådant belegg påføres først aluminium på anodeoverflaten fra en av innretningene, hvorefter Cermet-laget bygges opp ved at i tillegg den annen innretning innkobles, for kombinert påføring av aluminium og aluminiumoksyd. Det sistnevnte arrangement er naturligvis også egnet for påføring av et Cermet-lag alene. Alternativt har like gode resultater blitt oppnådd med hensyn til fremgangsmåten økonomi, når aluminiumslaget påføres anoden ved hjelp av flammesprøyting av en acetylen-oksygenblanding.

Det er funnet at det ikke er hensiktsmessig å påføre aluminium alene som et flamme-påsprøytet oksydasjonshindrende lag. Årsaken til dette er at, skjønt aluminium påført på denne måte danner en oksydfilm på sin frilagte ytterflate, vil aluminiumet smelte bort når anoden senkes ned i badet, og den oksydfilm som etterlates er ikke vedheftet anoden og er ømtålig. Så snart aluminiumet har

132596

smeltet, kan følgende oksyderende materialer nå frem til anoden gjennom brudd i oksydlaget.

Ved påføring ved hjelp av en ionisert gass-stråle, vil det beste påføringsforhold, definert som forholdet mellom tilført og avgitt material, samt den beste vedheftning og ugjennomtrengelighet av det påførte lag, bli oppnådd hvis gass-strålen er anordnet for perpendikulært innfall mot den overflate som skal beskyttes.

Oppfinnelsens fremgangsmåte medfører en vesentlig økonomisk fordel ved at den eliminerer den sekundære avbrenning. Videre er det mulig med varierte utførelser for fremstilling av belegg med best mulig utformning for overvinning av nevnte sekundære avbrenning, uten at de økonomiske fordeler oppheves.

Nedenfor vil det bli angitt noen utførelseseksempler for oppfinnelsens fremgangsmåte.

Eksempel 1

På en karbonanode for aluminiumelektrolyse sandblåses først de overflatedeler som skal beskyttes, fortrinnsvis med korund-sand. Et aluminiumoksydlag med omtrent 0,4 mm tykkelse påføres i smeltet tilstand ved hjelp av en vannstabilisert plasmabrenner med 150 kW inngangseffekt og en sprøytemengde på omkring 20 kg pr. time, under fire påfølgende stråleføringer tvers over overflaten. Avstanden mellom plasmabrennerens anode og overflaten av karbonanoden er 25 - 30 cm. Påføringstakten for aluminiumoksyd beløper seg til omkring 16 kg pr. time. Den aluminiumoksyd som ikke blir påført, oppsuges, samles og avgis tilbake til påføringsprosessen. Kornstørrelsen for aluminiumoksydet ligger i området 75 - 150 μm .

Eksempel 2

En vanlig karbonanode for aluminiumelektrolyse sandblåses, fortrinnsvis lett, med korund-sand på den overflate-del som skal beskyttes. Et aluminiumlag av 0,1 mm tykkelse påføres ved hjelp av en

metalliserings-brenner, og direkte utenpå dette lag påføres et lag av Al_2O_3 med en tykkelse på omtrent 0,3 mm ved hjelp av en vannstabilisert plasmabrenner, hvis inngangseffekt er 150 kW og hvis utsprøytete materialmengde er 20 kg pr. time, ved påfølgende føring av plasmastrålen tre ganger over anodeoverflaten, idet avstanden mellom plasmabrennerens anode og karbonanodens overflate herunder er 25 - 30 cm. Påføringseffektiviteten for Al_2O_3 beløper seg til omtrent 80%. Den påførte Al_2O_3 (industriell alumina) har en kornstørrelse i området mellom 75 og 150 μm .

Eksempel 3

Den overflate som skal beskyttes påføres, som angitt i eksempel 2, med et 0,1 mm tykt lag av metallisk aluminium. Deretter påføres en mengde av omtrent 20 kg Al_2O_3 og omkring 5 kg metallisk aluminium pr. time ved hjelp av en vannstabilisert plasmabrenner med 150 kW inngangseffekt, og som mates med en kontinuerlig tilført aluminiumstråd med 3,5 mm diameter, hvorved det dannes et Cermet-lag med 0,4 mm tykkelse. De øvrige betingelser overensstemmer helt og holdent med det som er angitt i eksempel 2.

Eksempel 4

Den overflate som skal beskyttes sandblåses slik som angitt i eksempel 1, og belegges deretter ved hjelp av plasmasprøytning med en materialmengde på omkring 7 kg aluminium og omkring 20 kg Al_2O_3 pr. time, idet det anvendes en vannstabilisert plasmabrenner med 150 kW inngangseffekt og forsynt med en kontinuerlig fremmatet anode av aluminiumtråd med 3,5 mm diameter, for dannelsen av et Cermet-lag av omkring 0,5 mm tykkelse. Avstanden mellom den overflate som skal belegges og aluminiumstrådanoden beløper seg til 20 - 25 cm, idet belegget påføres ved føring av plasmastrålen fire ganger over overflaten. Som i de øvrige eksempler, observeres også i dette tilfelle at plasmastrålen rettes så perpendikulært som mulig mot karbonanodens overflate.

132596**PATENTKRAV**

Frengangsmåte for påføring av beskyttelsesjikt på anoder for omgivelsesnøytral drift ved fremstilling av aluminium ved hjelp av smelteelektrolyse,

k a r a k t e r i s e r t v e d at aluminiumoksyd eller aluminiumoksyd og aluminium påføres i finfordelt form ved hjelp av en ionisert gasstråle med tilstrekkelig høyt energi-innhold til at det oppnås vedheftning mellom sjikt materialet og anodeoverflaten samt en fortetting av det dispergerte påførte material.