



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **302904**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 25 C 3/06, 3/12

Patentstyret

(21) Søknadsnr	900995	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	30.08.88, PCT/EP88/00788
(22) Inng. dag	01.03.90	(85) Videreføringsdag	01.03.90
(24) Løpedag	30.08.88	(30) Prioritet	02.09.87, EP, 87810503
(41) Alm. tilgj.	01.03.90		
(45) Meddelt dato	04.05.98		
(73) Patenthaver	Moltech Invent SA, 68-70, boulevard de la Pétrusse, LU-2320 Luxembourg, LU		
(72) Oppfinner	Thinh Nguyen, Onex, CH Abdelkrim Lazouni, Geneve, CH Kim Son Doan, Onex, CH		
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, 0306 Oslo		

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte, celle og anode for elektroutvinning av et metall samt fremgangsmåte for fremstilling av anoden**

(56) Anførte publikasjoner EP A3 114085

(57) Sammendrag

En fremgangsmåte for elektroutvinning av et metall ved elektrolyse av en smelte som inneholder en oppløst art av metallet som skal utvinnes, under anvendelse av en ikke-forbrukbar anode som har et metall-, legerings- eller cermetsubstrat og en operativ anodeoverflate som er et beskyttende overflatebelegg av ceriumoxyfluorid bevart ved i smelten å opprettholde en egnet konsentrasjon av cerium, er karakterisert ved anvendelse av en anode forsynt med en elektronisk ledende oxygenbarriere på overflaten av metall-, legerings- eller cermetsubstratet. Dette barrierelag kan være en kromoxydfilm på et kromholdig legeringssubstrat. Barrierelaget bærer fortrinnsvis et keramisk oxydlag, f.eks. av stabilisert kobberoxyd som virker som forankring for ceriumoxyfluoridet.

Oppfinnelsens område

Oppfinnelsen angår metoder for elektroutvinning av metaller ved elektrolyse av en smelte inneholdende en oppløst art av metallet som skal utvinnes, under anvendelse
5 av en anode neddykket i smelten, hvori anoden har et metall-, legerings- eller cermetsubstrat og en operativ anodeoverflate som er et beskyttende overflatebelegg som inneholder en forbindelse av et metall som er mindre edelt enn metallet som skal elektroutvinnes, idet det beskyttende belegg be-
10 vares ved i smelten å opprettholde en egnet konsentrasjon av en art av dette mindre edle metall. Oppfinnelsen angår dessuten ikke-forbrukbare anoder for elektroutvinningen av metaller, som aluminium ved smeltet saltelektrolyse, og metoder for fremstilling av slike anoder såvel som
15 elektrolyseceller som innbefatter disse.

Oppfinnelsens bakgrunn

Elektroutvinningsmetoden angitt ovenfor er blitt beskrevet i US patent 4614569 og byr potensielt på meget
20 betydelige fordeler. Det beskyttende anodebelegg omfatter en fluorholdig oxyforbindelse av cerium (referert til som "ceriumoxyfluorid") alene eller i kombinasjon med tilsetningsmidler, som forbindelser av tantal, niob, yttrium, lanthan, praseodym og andre sjeldne jordartselementer, idet dette be-
25 legg opprettholdes ved tilsetning av cerium og eventuelt andre elementer til elektrolytten. Elektrolytten kan være smeltet kryolitt som inneholder oppløst alumina, dvs. for produksjon av aluminium. Dette dokument nevner også anvendelse av et nikkell-krom-legeringssubstrat på hvilket ceriumoxyfluorid ville bli avsatt bare etter foroxydasjon av
30 substratet.

Hittil foreligger imidlertid problemer med anodesubstratet. Når dette er et keramisk materiale, kan lednings-
evnen være lav. Når substratet er et metall, legering eller
35 cermet, kan det bli utsatt for oxydasjon hvilket fører til en redusert levetid for anoden til tross for den utmerkede beskyttende virkning av ceriumoxyfluoridbelegget som beskytter substratet mot direkte angrep av den korrosive elektrolytt.

En lovende løsning på disse problemer har vært anvendelsen av et keramikk/metallkomposittmateriale med minst én keramisk fase og minst én metallisk fase, omfattende blandede oxyder av cerium med aluminium, nikkel, jern og/eller kobber i form av et skjelett av innbyrdes forbundne keramiske oxydkorn, idet skjelettet er sammenvevd med et kontinuerlig metallisk nettverk av en legering eller intermetallisk forbindelse av cerium med aluminium, nikkel, jern og/eller kobber, som beskrevet i EP-A-O 257708. Når de anvendes som elektrodesubstrater, er disse materialer lovende, spesielt de som er basert på cerium og aluminium fordi selv dersom de korroderer, fører dette ikke til korrosjonsprodukter som forurensar det elektroutvundne aluminium. Ikke desto mindre vedvarer korrosjon av substratet å være et problem.

Generelt uttrykt må materialer anvendt som ikke-forbrukbare anoder i smeltede elektrolytter ha en god stabilitet i en oxyderende atmosfære, gode mekaniske egenskaper, god elektrisk ledningsevne og være istand til å arbeide i lengre tidsperioder under polariserende betingelser. Samtidig bør materialer anvendt i industriell målestokk være slike at sveising og maskinering av disse ikke byr på uoverstigelige problemer for den praktiske utøver. Det er velkjent at keramiske materialer har gode kjemiske korrosjonsegenskaper. Deres lave elektriske ledningsevne og vanskeligheter med å danne mekanisk og elektrisk kontakt såvel som vanskeligheter med formning og maskinering av disse materialer begrenser imidlertid deres anvendelse alvorlig.

I et forsøk på å løse velkjente vanskeligheter med ledningsevne og maskinering av keramiske materialer ble anvendelse av cermeter foreslått. Cermeter kan oppnås ved pressing og sintring av blandinger av keramiske pulver med metallpulvere. Cermeter med god stabilitet, god elektrisk ledningsevne og gode mekaniske egenskaper er imidlertid vanskelige å lage, og fremstilling av disse i industriell målestokk er problematisk. Også keramiske materialers kjemiske uforenlighet med metaller ved høye temperaturer byr fremdeles på problemer. Komposittmaterialer som består av en metallisk kjerne innført i en på forhånd maskinert keramisk gjenstand, eller en metallisk gjenstand belagt med

- et keramisk lag er også blitt foreslått. Cermeter er blitt foreslått som ikke-forbrukbare anoder for smeltebadelektrolyse, men hittil er problemer med disse materialer ikke blitt løst.

US patent 4374050 beskriver inerte elektroder for aluminiumproduksjon fremstilt fra minst to metaller eller metallforbindelser for å gi en kombinasjonsmetallforbindelse. For eksempel kan en legering av to eller flere metaller overflateoxyderes for å danne et sammensatt oxyd av metallene på overflaten på et uoxydert legeringssubstrat. US patent 4374761 beskriver lignende materialer som ytterligere omfatter et dispergert metallpulver, i et forsøk på å forbedre ledningsevne. US patenter 4399008 og 4478693 tilveiebringer forskjellige kombinasjoner av metalloxydmaterialer som kan være påført som et på forhånd dannet oxydmateriale på et metallsubstrat ved cladding eller plasmapåsprøyting. Påføringen av oxyder ved hjelp av disse metoder er imidlertid kjent for å innbefatte vanskeligheter. Endelig beskrives i US patent 4620905 en oxydert legeringselektrode basert på tinn eller kobber med nikkel, jern, sølv, sink, magnesium, aluminium eller yttrium, enten som en cermet eller delvis oxydert på dens overflate. Slike delvis oxyderte legeringer lider av alvorlige ulemper ved at de dannede oxydlag er altfor porøse overfor oxygen og ikke tilstrekkelig stabile i korrosive omgivelser. I tillegg er det blitt iaktatt at ved høye temperaturer fortsetter de delvis oxyderte gjenstander å oxydere, og denne uregulerte oxydasjon forårsaker påfølgende segregering av metall- og/eller oxydlaget. I tillegg byr maskineringen av keramiske materialer og oppnåelsen av en god mekanisk og elektrisk kontakt med slike materialer på problemer som er vanskelige å løse. Vedhengning ved keramikk-metallgrenseflatene er spesielt vanskelig å oppnå, og dette selvsamme problem har hemmet anvendelse av slike enkle kompositter. Endelig har disse materialer som sådanne ikke vist seg tilfredsstillende som substrater for ceriumoxyfluoridbeleggene for den ovennevnte prosess.

Oppsummering av oppfinnelsen

Med den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes en fremgangsmåte for elektroutvinning av et metall ved elektrolyse av en fluoridbasert smelte som inneholder et oppløst oxyd av metallet som skal utvinnes, under anvendelse av en anode neddykket i smelten idet anoden har et metall-, legerings- eller cermetsubstrat og en operativ anodeoverflate som er et beskyttende overflatebelegg som inneholder en fluorholdig ceriumoxyforbindelse, og idet beskyttende belegg bevares ved i smelten å opprettholde en egnet konsentrasjon av minst én ceriumforbindelse, og fremgangsmåten er særpreget ved at det anvendes en anode som i kombinasjon omfatter (a) et elektronisk ledende oxygenbarrierelag på overflaten av metall-, legerings- eller cermetsubstratet, idet oxygenbarrierelaget er valgt fra et kromoxydholdig lag, et lag som inneholder minst ett av platina, palladium og gull, platina-zirkoniumlegeringer og nikkellaluminiumlegeringer og (b) et på forhånd påført oxydkeramikklag mellom det beskyttende belegg og oxygenbarrierelaget, idet oxydkeramikklaget tjener som forankring for det beskyttende belegg og idet oxydkeramikklaget er valgt fra kobberoxyd i fast oppløsning ved minst ett ytterligere oxyd, nikkelferritt, dopede ikke-støkiometriske eller delvis substituerte spineller, og sjeldne jordmetalloxyder eller -oxyfluorider.

Med den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes også en anode for metallektroutvinning fra smeltede saltelektrolytter, omfattende et metall-, legerings- eller cermetsubstrat som bærer en beskyttende operativ anodeoverflate som under bruk bevares ved i smelten å opprettholde en egnet konsentrasjon av minst én ceriumforbindelse, og anoden er særpreget ved de trekk som er nedfelt i karakteristikken i det selvstendige krav 9.

Med den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes også en celle for elektroutvinning av et metall ved elektrolyse av en fluoridbasert smelte som inneholder et oppløst oxyd av metallet som skal utvinnes, og cellen er særpreget ved de i krav 14's karakteriserende del angitte trekk.

• Beskrivelse av oppfinnelsen

Det er et mål ved den foreliggende oppfinnelse å forbedre den spesifiserte metode for elektroutvinning av aluminium og andre metaller fra smeltede salter som inneholder forbindelser (f.eks. oxyder) av metallene som skal utvinnes, ved å forbedre beskyttelsen av metall-, legerings- eller cermetsubstratet.

Det er et ytterligere mål ved oppfinnelsen å tilveiebringe en forbedret elektrokjemisk celle for elektroutvinning av aluminium og andre metaller fra deres oxyder med én eller flere anoder som har et metall-, legerings- eller cermetsubstrat med et in-situ avsatt overflatebeskyttende belegg.

Enda et annet mål ved oppfinnelsen er å tilveiebringe en metode for fremstilling av komposittanodegjenstander med god kjemisk stabilitet ved høye temperaturer i oxyderende og/eller korrosive omgivelser, en god elektrokjemisk stabilitet ved høye temperaturer under anodiske polarisasjonsbetingelser, en lav elektrisk motstand, en god kjemisk forenlighet og vedhengning mellom de keramiske deler og metalldelene, en god maskinerbarhet, en lav omkostning for materialer og fremstilling og en mulighet for oppskalering til industrielle størrelser.

I overensstemmelse med hovedaspektet ved oppfinnelsen er den foreliggende fremgangsmåte for elektroutvinning av et metall ved elektrolyse som angitt i krav 1's ingress særpreget ved at det for fremgangsmåten anvendes en anode som i kombinasjon omfatter:

(a) et elektronisk ledende oxygenbarrierelag på overflaten av metall-, legerings- eller cermetsubstratet idet oxygenbarrierelaget er valgt fra: et kromoxydholdig lag, et lag som inneholder minst ett av platina, palladium og gull, platina-zirkoniumlegeringer og nikk-aluminiumlegeringer, og

(b) et på forhånd påført oxydkeramisk lag mellom det beskyttende belegg og oxygenbarrierelaget idet det oxydkeramiske lag tjener som forankring for det beskyttende belegg og idet det oxydkeramiske lag er valgt fra kobberoxyd i fast oppløsning med minst ett ytterligere oxyd, nikk-

ferritt, kobberoxyd og nikkelferritt, dopede, ikke-støkiometriske eller delvis substituerte spineller og sjeldne jordmetalloxyder eller -oxyfluorider.

Barrierelaget virker slik at det hindrer inntrengning av gassformig eller ionisk oxygen til substratet og må ha god elektronisk ledningsevne samtidig som det også assisterer forankring av det beskyttende ceriumoxyfluoridbelegg eller av et keramisk belegg som på sin side understøtter det beskyttende ceriumoxyfluoridbelegg. Oxygenbarrierelaget kan være en integrerende oxydfilm sammensatt av komponenter for metall-, legerings- eller cermetsubstratet, eller et overflate- lag påført på metall-, legerings- eller cermetsubstratet.

Ved en metode for fremstilling av den ikke-forbrukbare anode blir et oxygenbarrierelag som inneholder kromoxyd produsert ved a) tilveiebringelse av et substrat som inneholder krommetall på dets overflate eller tilveiebringelse på substratet av et overflatelag som inneholder krommetall, b) påføring av et oxydkeramikkbelegg eller en forløper for et oxydkeramikkbelegg på substratet eller på overflatelaget, og c) oppvarming i en oxydert atmosfære for å omvandle krommetall i eller på substratet eller overflatelaget til kromoxyd, og, dersom det er en forløper, å omvandle keramikkoxydforløperen til keramikkoxydbelegget.

En fordelaktig fremstillingsmetode omfatter in-situ oxydasjon av et overflatelag av et kromholdig legeringssubstrat ved oppvarming i en oxyderende atmosfære etter påføring av oxydkeramikkbelegget eller en forløper for oxydkeramikkbelegget på det nevnte overflatelag.

Alternative metoder innbefatter avsetning av barrierelaget ved brennerpåsprøyting, plasmapåsprøyting, elektronstrålefordampning, elektroplettering eller andre teknikker, som regel etterfulgt av en glødings- og/eller oxydasjonsbehandling som også kan tjene til å interdiffundere komponenter av barrierelaget og substrater, og også eventuelt komponenter for et ytre keramisk belegg.

Komposittanodeoppbygningen har typisk en metallisk kjerne av et høytemperaturmotstandsdyktig legering, for eksempel krom med nikkel, kobolt eller jern og valgfrie kom-

ponenter, med et keramisk belegg som kan være en oxydert kobberlegering. I tillegg til 55-90 vekt%, som regel 55-85 vekt%, av basiskomponenten nikkel, kobolt og/eller jern (for eksempel 70-80% nikkel med 6-10% jern, eller 75-85% jern) inneholder kjernelegeringen 10 til 30 vekt% (fortrinnsvis 15 til 30 vekt%) krom, men er i det vesentlige fri for kobber eller sammenlignbare metaller som oxyderer lett, dvs. inneholder ikke mer enn 1 vekt% av slike komponenter, som regel 0,5% eller mindre. Andre mindre komponenter, som aluminium, hafnium, molybden, niob, silicium, tantal, titan, wolfram, vanadium, yttrium og zirkonium, kan tilsettes i kjernelegeringen opp til et samlet innhold av 15 vekt% for å forbedre dens oxydasjonsmotstandsdyktighet ved høye temperaturer. Andre elementer, som carbon og bor, kan også være tilstede i spormengder, som regel godt under 0,5%.

Kommersielt tilgjengelige såkalte "superlegeringer eller ildfaste legeringer, som INCONEL®, HASTALLOY®, HAYNES®, UDIMET®, NIMONIC®, INCOLOY®, så vel som flere varianter derav kan bekvemt anvendes for kjernen.

For enkelte utførelsesformer finnes et keramisk belegg som omfatter en oxydert legering av 15 til 75 vekt% kobber, 25 til 85 vekt% nikkel og/eller mangan, opp til 5 vekt% lithium, kalsium, aluminium, magnesium eller jern og opp til 30 vekt% platina, gull og/eller palladium, i hvilke kobberet er fullstendig oxydert og i det minste endel av nikkelet og/eller manganet er oxydert i fast oppløsning med kobberoxydet, og substratet omfatter 15-30 vekt% krom, 55-85% nikkel, kobolt og/eller jern og opp til 15 vekt% aluminium, hafnium, molybden, niob, silicium, tantal, titan, wolfram, vanadium, yttrium og zirkonium, idet substratets grenseflate med overflatekeramikkbelegget har et oxygenbarrierelag som omfatter kromoxyd.

Det metalliske belegg eller innhyllingen som tjener som forløper for det keramiske belegg kan være laget av en kobberbasert legering og er typisk 0,1 til 2 mm tykt. Kobberlegeringen inneholder typisk 20 til 60 vekt% kobber og 40-80 vekt% av en annen komponent av hvilken minst 15-20% danner en fast oppløsning med kobberoxyd. Cu-Ni- eller Cu-Mn-legeringer er typiske eksempler på denne klasse av leger-

inger. Enkelte kommersielle Cu-Ni-legeringer, som varianter av MONEL® eller CONSTANTAN® kan anvendes.

Ytterligere utførelsesformer av det keramiske belegg som under bruk tjener som forankring for det in-situ opprettholdte beskyttende belegg av f.eks. ceriumoxyfluorid, innbefatter nikkelferritt, kobberoxyd og nikkelferritt, dopede, ikke-støkiometriske og delvis substituerte keramiske oxydspineller inneholdende kombinasjoner av toverdige nikkel, kobolt, magnesium, mangan, kobber og sink med toverdige/treverdige nikkel, kobolt, mangan og/eller jern, og eventuelt dopemidler valgt fra Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Fe^{4+} , Hf^{4+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} og Li^{+} (se US patent nr. 4552630), såvel som belegg basert på sjeldne jordartsoxyder og -oxyfluorider, spesielt forhåndspåført ceriumoxydfluorid alene eller i kombinasjon med andre komponenter.

Legeringskjernen motstår oxydasjon under oxyderende betingelser ved temperaturer opp til $1100^{\circ}C$ ved dannelse av et oxygenugjennomtrengelig ildfast oxydlag på grenseflaten. Dette oxygenugjennomtrengelige lag blir fordelaktig oppnådd ved in-situ oxydasjon av krom inneholdt i substratlegeringen under dannelse av en tynn film av kromoxyd, eller et blandet oxyd av krom og andre mindre komponenter for legeringene.

Alternativt kunne et kromoxydbarrierelag påføres, f.eks. ved plasmapåsprøyting på en nikkel-, kobolt- eller jernbasert legeringsbase, eller andre typer av i det vesentlige oxygenugjennomtrengelige elektronisk ledende barrierelag kunne tilveiebringes, slik som et platina/zirkoniumlag eller et nikkel-aluminiumlag, blandede oxydlag spesielt basert på kromoxyd, legeringer og intermetalliske materialer, spesielt de som inneholder platina eller annet edelmetall, eller ikke-oxydkeramikker, slike som carbider. Fortrinnsvis vil imidlertid barrierelag som inneholder kromoxyd, alene eller med annet oxyd, bli dannet ved in-situ oxydasjon av et egnet legeringssubstrat, men, spesielt for andre materialer, er også forskjellige metoder tilgjengelige, innbefattende brennerpåsprøyting, plasmapåsprøyting, katodisk sputring, elektronstrålefordampning og elektroplettering etterfulgt, som egnet, av en oxyderende

behandling før eller etter belegget påføres som et metall, lag av forskjellige metaller eller som en legering.

Den metalliske komposittgjenstand kan ha en hvilken som helst egnet geometri og form. Former av gjenstanden kan fremstilles ved maskinering, ekstrudering, cladding eller sveising. For sveiseprosessen må det tilførte metall ha samme sammensetning som kjernen eller innhyllingslegeringene. Ved en annen fremstillingsmetode for de metalliske komposittgjenstander blir innhyllingslegeringen avsatt som et belegg på en maskinert legeringskjerne. Slike belegg kan påføres ved velkjente avsetningsmetoder: brennerpåsprøyting, plasmapåsprøyting, katodisk påstenkning, elektronstrålefordampning eller elektroplettering. Innhyllingslegeringsbelegget kan avsettes direkte som det ønskede materiale eller det kan dannes ved efterdiffundering av forskjellige lag av i rekkefølge avsatte komponenter.

Efter formningstrinnet blir komposittgjenstandene som regel utsatt for en regulert oxydasjon for å omdanne legeringen for innhyllingen til en keramisk innhylling. Oxydasjonstrinnet blir utført ved en temperatur som er lavere enn legeringenes smeltepunkt. Oxydasjonstemperaturen kan velges slik at oxydasjonshastigheten er ca. 0,005 til 0,010 pr. time. Oxydasjonen kan utføres i luft eller i regulert oxygenatmosfære, fortrinnsvis ved ca. 1000°C i 10-24 timer for fullstendig å oxydere kobberet.

For enkelte substratlegeringer er det blitt iaktatt at en substratkomponent, spesielt jern, eller generelt et hvilket som helst komponentmetall som er tilstede i substratlegeringen, men ikke tilstede i belegningslegeringen, kan diffundere inn i det keramiske oxydbelegg under oxydasjonsfasen før oxydasjon er fullstendig, eller diffundering kan igangsettes ved oppvarming i en inert atmosfære før oxydasjon. Diffundering av en belegningskomponent inn i substratet kan også finne sted.

Efter oxydasjonstrinnet blir kompositten fortrinnsvis oppvarmet i luft ved ca. 1000°C i 100 til 200 timer. Dette gløde- eller aldringstrinn forbedrer materialets jevnhet og den dannede keramiske fases struktur.

Den keramiske fase kan fordelaktig være en fast oppløsning av $(M_xCu_{1-x})O_y$, idet M er minst én av de hovedsakelige komponenter for innhyllingslegeringen. På grunn av nærværet av kobberoxydgrunnmassen som spiller rollen som oxygenoverfører og bindemiddel under oxydasjonstrinnet, kan innhyllingslegeringen omdannes fullstendig til en sammenhengende keramisk fase. De spenninger som vanligvis forekommer på grunn av volumøkningen under overføringen av innhyllingslegeringen, blir absorbert av kobberoxydfasens plastisitet, hvilket reduserer risikoen for sprekking av det keramiske lag. Når innhyllingslegeringen er fullstendig overført til en keramisk fase, reagerer overflaten av den ildfaste legering for gjenstandens kjerne med oxygen og danner et Cr_2O_3 -basert oxydlag som spiller rollen som oxygenbarriere som hemmer ytterligere oxydasjon av kjernen. På grunn av de likeartede kjemiske stabiliteter for bestanddelene i den keramiske fase dannet fra den kobberbaserte legering og kjernens kromoxydfase, forekommer ingen uforenlighet mellom den keramiske innhylling og den metalliske kjerne selv ved høye temperaturer. Den begrensede interdiffundering mellom det kromoxydbaserte lag på den metalliske kjernes overflate og den kobberoxydbaserte eller annen keramisk innhylling kan bibringe den sistnevnte en god vedhengning på den metalliske kjerne.

Nærværet av CuO bibringer det keramiske innhyllingslag karakteristikaene for en halvleder. Den elektriske motstandsevne for CuO er ca. 10^{-2} til 10^{-1} ohm.cm ved $1000^{\circ}C$, og denne reduseres med en faktor på ca. 100 ved nærværet av et annet metalloxyd, slikt som NiO eller MnO_2 . Denne keramiske fases elektriske ledningsevne kan forbedres ytterligere ved å innarbeide et oppløselig edelmetall i kobberlegeringen før oxydasjonstrinnet. De oppløselige edelmetaller kan for eksempel være palladium, platina eller gull i en mengde av opp til 20-30 vekt%. I et slikt tilfelle kan en cermetinnhylling bli oppnådd med et edelmetallnettverk jevnt fordelt i den keramiske grunnmasse. En annen måte å forbedre den keramiske innhyllings elektriske ledningsevne på kan være innføring av et dopemiddel for den annen metalloxydfase. For eksempel kan NiO i den

keramiske fase fremstilt fra NiCu-legeringer dopes med lithium.

Ved dannelse av en fast oppløsning med stabile oxyder, slike som NiO eller MnO₂, har den kobberoxydbaserte keramiske innhylling god stabilitet under korrosive betingelser ved høye temperaturer. Etter aldringstrinnet kan dessuten den keramiske fases sammensetning være jevnere, med store kornstørrelser, hvorved risiko for korngrensekorrosjon blir sterkt minsket.

Anvendelse av de beskrevne ikke-forbrukbare anoder for elektroutvinning av aluminium ved smeltesaltelektrolyse ved temperaturer innen området mellom 400-1000°C som substrat for in-situ opprettholdte anodebelegg basert på ceriumoxyfluorid er spesielt fordelaktig fordi ceriumoxyfluoridbelegget kan trenge gjensidig inn med de kobberoxydbaserte eller andre keramiske belegg under tilveiebringelse av utmerket vedhengning. Dessuten finner dannelse av ceriumoxyfluoridbelegget in situ fra smeltet kryolitt som inneholder ceriumarter, sted med ingen eller minimal korrosjon av substratet, og en vedhengende avsetning med høy kvalitet oppnås.

For denne anvendelse som anodesubstrat vil det forstås at metallet som elektroutvinnes, nødvendigvis vil være mer edelt enn ceriumet (Ce³⁺) som er oppløst i smelten, slik at det ønskede metall avsettes på katoden med ingen vesentlig katodisk avsetning av cerium. Slike metaller kan fortrinnsvis være valgt fra aluminium, gallium, indium, tallium, titan, zirkonium, hafnium, vanadium, niob, tantal og rhenium.

Ved denne metode kan det beskyttende belegg av f.eks. ceriumoxyfluorid elektroavsettes på anodesubstratet under en begynnelsesarbeidsperiode i den smeltede elektrolytt i elektroutvinningscellen eller det beskyttende belegg kan påføres på anodesubstratet før anoden innsettes i den smeltede elektrolytt i cellen. Elektrolyse utføres fortrinnsvis i en fluoridbasert smelte som inneholder et oppløst oxyd av metallet som skal utvinnes, og minst én ceriumforbindelse, idet det beskyttende belegg hovedsakelig er en fluorholdig ceriumoxyforbindelse. For eksempel kan belegget bestå i det vesentlige av fluorholdig ceriumdi-

- oxyd med bare spor av tilsetningsmidler.

Fordeler ved oppfinnelsen sammenlignet med teknikkens stand vil nå bli påvist ved hjelp av de følgende eksempler.

5 Eksempel 1

Oxydasjon av en kobber-basert legering

Et rør av Monell 400® legering (63% Ni - 2% Fe - 2,5% Mn - rest Cu) med diameter på 10 mm og lengde på 50 mm og med en veggtykkelse av 1 mm innføres i en ovn opp-
 10 varmet ved 1000°C i luft. Etter 400 timers oxydasjon er røret fullstendig omvandlet til en keramisk gjenstand med ca. 12 mm diameter og 52 mm lengde og med en veggtykkelse av 1,25 mm. Under optisk mikroskop oppviser den erholdte
 15 keramikk en énfasestruktur med store kornstørrelser på ca. 200-500 μ m. Kobber- og nikkelkartlegginger, utført ved Scanderende Elektronmikroskopi, viser en meget jevn for-
 deling av disse to komponenter. Ingen segregering av materialet ved korn grensene iakttas. Elektriske lednings-
 evnemålinger av en prøve av den erholdte keramikk viser de
 20 følgende resultater:

	Temperatur (°C)	Motstandsevne (Ohm.cm)
	400	8,30
	700	3,10
25	850	0,42
	925	0,12
	1000	0,08

30 Eksempel 2

Gløding av en oxydert kobber-basert legering

To rør av Monel 400® oxydert ved 1000°C i luft som beskrevet i Eksempel 1 utsettes for ytterligere gløding i luft ved 1000°C. Etter 65 timer fjernes ett rør fra ovnen og avkjøles til værelsetemperatur, og tverrsnittet under-
 35 søkes med optisk mikroskop. Rørveggs samlede tykkelse er allerede oxydert og overført til en énfaset keramisk struktur, men kornforbindelsene er forholdsvis løse, og en

kobberrik fase iakttas ved korn grensene. Etter 250 timer blir den annen rørprøve fjernet fra ovnen og avkjølt til værelsetemperatur. Tverrsnittet iakttas med optisk mikroskop. Økning av aldringstrinnet fra 65 timer til 250 timer produserer en forbedret, tettere struktur for den keramiske fase. Ingen synlig korn grensesammensetningssone iakttas.

Eksemplene 1 og 2 viser således at disse kobberbaserte legeringer, når de er oxydert og glødet, fremviser interessante karakteristika. Som vil bli demonstrert ved prøvning (Eksempel 5) er imidlertid disse alene utilstrekkelige for anvendelse som et elektrodesubstrat ved aluminiumproduksjon.

Eksempler 3a, 3b og 3c

Fremstilling av kompositter i overensstemmelse med oppfinnelsen

Eksempel 3a

Et rør med en halvkuleformig ende med 10 mm utvendig diameter og 50 mm lengde maskineres fra en stang av Monel 400®. Rørveggtykkelsen er 1 mm. En stang av Inconel® (type 600: 76% Ni - 15,5% Cr - 8% Fe) med diameter 8 mm og lengde 500 mm innsettes mekanisk i Monel®-røret. Den eksponerte del av Inconel®-stangen over Monel®-innhyllingen er beskyttet av en aluminahylse. Gjenstanden anbringes i en ovn og oppvarmes, i luft, fra romtemperatur til 1000°C i løpet av 5 timer. Ovnstemperaturen holdes konstant ved 1000°C i løpet av 250 timer. Derefter avkjøles ovnen til romtemperatur med en hastighet på ca. 50°C pr. time. Undersøkelse med optisk mikroskop av sluttgjenstandens tverrsnitt viser en god grenseflate mellom Inconel-kjernen og den dannede keramiske innhylling. Enkelte mikrosprekker iakttas på grenseflatesonen til den keramiske fase, men ingen sprekker er dannet i de ytre soner. Inconel-kjerneoverflatene er delvis oxydert til en dybde av ca. 60 til 75,um. Det kromoxydbaserte lag dannet på Inconel-overflatelaget trenger gjensidig inn i den oxyderte keramiske Monel-fase og sikrer en god vedhengning mellom den metalliske kjerne og den keramiske innhylling.

• Eksempel 3b

En sylindrisk gjenstand med en halvkuleformig ende, med diameter 32 mm og lengde 100 mm, maskineres fra en stang av Inconel-600® (typisk sammensetning: 76% Ni -
 5 15,5% Cr - 8% Fe pluss mindre bestanddeler (maksimums-%): carbon (0,15%), mangan (1%), svovel (0,015%), silicium (0,5%), kobber (0,5%)). Inconel-gjenstandens overflate blir derefter sandblåst og renses i rekkefølge i en varm alkali-oppløsning og i aceton for å fjerne spor av oxyder og fett.
 10 Etter rensetrinnet blir gjenstanden i rekkefølge belagt med et lag av 80,um nikkel og 20,um kobber ved elektroavsetning fra henholdsvis nikkelsulfamat- og kobbersulfatbad. Den belagte gjenstand blir oppvarmet i en inert atmosfære (argon inneholdende 7% hydrogen) ved 500°C i 10 timer, og derefter
 15 blir temperaturen øket suksessivt til 1000°C i 24 timer og 1100°C i 48 timer. Oppvarmingshastigheten reguleres til 300°C/time. Etter varmediffunderingstrinnet får gjenstanden avkjøle til romtemperatur. Interdiffunderingen mellom nikkel- og kobberlagene er fullstendig, og Inconel-gjen-
 20 standen dekkes med et innhyllingsbelegg av NiCu-legering på ca. 100,um. Analyse av det erholdte innhyllingsbelegg ga de følgende verdier for de hovedsakelige komponenter:

	Beleggoverflate	Belegg-substrat interdiffusjonssone
25 Ni (vekt%)	71,8	82,8 - 81,2
Cu (vekt%)	26,5	11,5 - 0,7
Cr (vekt%)	1,0	3,6 - 12,0
30 Fe (vekt%)	0,7	2,1 - 6,1

Efter diffunderingstrinnet blir den belagte Inconel-gjenstand oxydert i luft ved 1000°C i løpet av 24 timer. Oppvarmings- og avkjølingshastighetene for oxydasjonstrinnet
 35 er henholdsvis 300°C/time og 100°C/time. Etter oxydasjonstrinnet er Ni-Cu-innhyllingsbelegget blitt overført til et sort, jevnt keramisk belegg med utmerket vedhengning på Inconel-kjernen. Undersøkelse av et tverrsnitt gjennom slutt-

- gjenstanden viser et énfaset ytre nikkel/kobberoxydbelegg på ca. 120,um og et indre lag av Cr_2O_3 på 5 til 10,um. Innsiden av Inconel-kjernen holdt seg i den opprinnelige metalliske tilstand uten tegn på innvendig oxydasjon.

5

Eksempel 3c

En sylindrisk gjenstand med en halvkuleformig ende, med diameter 16 mm og lengde 50 mm, maskineres fra en stang av ferrittisk rustfritt stål (typisk sammensetning: 17% Cr, 0,05% C, 82,5% Fe). Gjenstanden blir i rekkefølge belagt med 160,um Ni og 40,um Cu som beskrevet i Eksempel 3b, etterfulgt av et diffunderingstrinn i en argon-7% hydrogenatmosfære ved 500°C i 10 timer, ved 1000°C i 24 timer og 1100°C i 24 timer. Analyse av det erholdte innhyllingsbelegg ga de følgende verdier for de hovedsakelige komponenter:

	Beleggoverflate	Belegg-substrat interdiffusjonssone
20 Ni (vekt%)	61,0	39,4 - 2,1
Cu (vekt%)	29,8	0,2 - 0
Cr (vekt%)	1,7	9,2 - 16,0
Fe (vekt%)	7,5	51,2 - 81,9

25 Etter diffunderingstrinnet blir den ferrittiske rustfrie stålgjenstand og sluttbelegget oxydert i luft ved 1000°C i løpet av 24 timer som beskrevet i eksempel 3b. Etter oxydasjonstrinnet er innhyllingsbelegget blitt omvandlet til sort, jevnt, keramisk belegg. Et tverrsnitt gjennom sluttgjenstanden viser et flerlags keramisk belegg sammensatt av:

- et jevnt ytre nikkel/kobberoxydbelegg på ca. 150,um som inneholder små utskillinger av nikkel/jernoxyd,
 - et mellomliggende nikkel/jernoxydbelegg på ca. 50,um som identifiseres som en NiFe_2O_4 -fase, og
 - et metall-oxydkomposittlag på 25 til 50,um etterfulgt av et kontinuerlig Cr_2O_3 -lag på 2 til 5,um.
- Innsiden av den ferrittiske rustfrie stålkjerne holdt

35

- seg i den opprinnelig metalliske tilstand.

Eksempel 4

Prøvning av en kompositt i overensstemmelse med oppfinnelsen

5 En keramikk-metallkomposittgjenstand fremstilt fra en Monel 400-Inconel 600 gjenstand, som beskrevet i Eksempel 3a, anvendes som anode ved et aluminiumelektroutvinningsforsøk under anvendelse av en aluminadigel som elektrolysecelle og en titandiboridskive som katode.

10 Elektrolytten er sammensatt av en blanding av kryolitt (Na_3AlF_6) med 10% Al_2O_3 og 1% CeF_3 tilsatt. Arbeidstemperaturen holdes ved $970-980^\circ\text{C}$, og en konstant anodisk strømmetthet på $0,4\text{ A/cm}^2$ påføres. Etter 60 timers elektrolyse blir anoden fjernet fra cellen for analyse. Den neddykkede

15 anodeoverflate er jevnt dekket med et blått belegg av ceriumoxyfluorid dannet under elektrolysen. Ingen synlig korrosjon av den oxyderte keramiske Monel-innhylling iakttas selv ved smeltelinjen som ikke er dekket av belegget. Anodens tverrsnitt viser i rekkefølge Inconel-kjernen, den keramiske

20 innhylling og et ceriumoxyfluoridbelegglag med en tykkelse på ca. 15 mm. På grunn av gjensidig inntrengning på grenseflatene for metall/keramikk og keramikk/belegg er vedhengningen mellom lagene utmerket. Anodens kjemiske og elektrokjemiske stabilitet bevises ved de lave nivåer av nikkell- og kobber-

25 forurensninger i aluminiumet dannet på katoden, hvilke er henholdsvis 200 og 1000 ppm. Disse verdier er betraktelig lavere enn dem som ble oppnådd ved sammenlignbar prøvning med et keramisk substrat, som demonstrert ved sammenlignings-

30 eksempel 5.

Eksempel 5

Sammenlignbar prøvning av oxydert/glødet kobberbasert legering

35 Det keramiske rør dannet ved oxydasjon/glødingen av Monel 400® i Eksempel 2 blir etterpå anvendt som anode i et aluminiumelektroutvinningsforsøk som følger den samme metode som i Eksempel 4. Etter 24 timers elektrolyse blir anoden fjernet fra cellen for analyse. Et blått belegg av oxyfluorid er delvis dannet på det keramiske rør og inntar ca.

• 1 cm av den umiddelbare lengde under smeltelinjen. Intet belegg, men en korrosjon av det keramiske substrat, iakttas på de nedre deler av anoden. Forurensningen av aluminiumet dannet på katoden ble ikke målt. Det ble imidlertid anslått at denne forurensning er ca. 10-50 ganger den verdi som er rapportert i Eksempel 4. Dette dårlige resultat er forklart ved det keramiske rørs lave elektriske ledningsevne. I fravær av den metalliske kjerne blir bare en begrenset del av røret under smeltelinjen polarisert under dannelse av be-
leget. De lavere neddykkede deler av anoden, ikke-polariserte, er eksponert for kjemisk angrep av kryolitt. Det undersøkte materiale alene er således ikke tilstrekkelig som anodesubstrat for et ceriumoxyfluoridbasert belegg. Det er dermed fastslått at komposittmaterialet ifølge oppfinnelsen (dvs. materialet ifølge Eksempel 3a som prøvet i Eksempel 4) er teknisk sterkt overlegent i forhold til den enkle oxyderte/glødete kobberoxydbaserte legering.

Eksempel 6

Prøvning av et komposittmateriale i overensstemmelse med oppfinnelsen

To sylindriske gjenstander av Inconel-600[®] maskineres som beskrevet i Eksempel 3b og belegges med et nikkel-kobberlegeringslag på 250-300, μm ved flammepåsprøyting av et 70 vekt% Ni - 30 vekt% Cu-legeringspulver. Etter belegnings-trinnet blir gjenstandene parallellkoblet til to ferrittiske stållederstenger for et anodebærersystem. Lederstengene er beskyttet av aluminahylser. De belagte Inconel-anoder blir derefter oxydert ved 1000[°]C i luft. Etter 24 timers oxydasjon blir anodene øyeblikkelig overført til en aluminium-elektrotrouvinningscelle dannet av en grafittedigel. Digelen har vertikale vegger som er maskert med en aluminaring, og bunnen er katodisk polarisert. Elektrolytten er sammensatt av en blanding av kryolitt (Na_3AlF_6) med 8,3% AlF_3 , 8,0% Al_2O_3 og 1,4% CeO_2 tilsatt. Arbeidstemperaturen holdes ved 970-980[°]C. Den samlede neddykkingshøyde for de to nikkel/kobberoxydbelagte Inconel-elektroder er 45 mm fra den halv-kuleformige bunn. Elektrodene blir derefter anodisk polarisert

- med en samlet strøm på 22,5 A i løpet av 8 timer. Etterpå blir den samlede strøm progressivt øket opp til 35 A og holdt konstant i 100 timer. I løpet av denne andre elektrolyseperiode er cellespenningen innen området 3,95 til 4,00 volt.
- 5 Etter 100 timers drift ved 35 A blir de to anoder fjernet fra cellen for undersøkelse. Den neddykkede anodeoverflate er jevnt dekket med et blått belegg av ceriumoxyfluorid dannet i løpet av den første elektrolyseperiode. Det sorte keramiske nikkel/kobberoxydbelegg for de ikke neddykkede
- 10 deler av anoden er dekket av en skorpe dannet ved kondensasjon av kryolittdamper over væsknivået. Undersøkelse av tverrsnitt gjennom anodene viser i rekkefølge:

- et ytre ceriumoxyfluoridbelegg med tykkelse ca. 1,5 mm,

- 15 - et mellomliggende nikkel/kobberoxydbelegg på 300-400 μm , og
- et indre Cr_2O_3 -lag på 5 til 10 μm .

Intet tegn på oksidasjon eller nedbrytning av Inconel-kjernen iakttas, bortsett fra endel mikroskopiske hull som

20 skriver seg fra den preferensielle diffundering av krom til Inconel-overflaten under dannelse av oxygenbarrieren Cr_2O_3 (Kirkendallporøsitet)

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for elektroutvinning av et metall ved elektrolyse av en fluoridbasert smelte som inneholder et oppløst oxyd av metallet som skal utvinnes, under anvendelse av en anode neddykket i smelten idet anoden har et metall-, legerings- eller cermetsubstrat og en operativ anodeoverflate som er et beskyttende overflatebelegg som inneholder en fluorholdig ceriumoxyforbindelse, og idet beskyttende belegg bevares ved i smelten å opprettholde en egnet konsentrasjon av minst én ceriumforbindelse, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en anode som i kombinasjon omfatter: (a) et elektronisk ledende oxygenbarrierelag på overflaten av metall-, legerings- eller cermet-substratet, idet oxygenbarrierelaget er valgt fra et kromoxydholdig lag, et lag som inneholder minst ett av platina, palladium og gull, platina-zirkoniumlegeringer og nikkaluminiumlegeringer, og (b) et på forhånd påført oxydkeramikklag mellom det beskyttende belegg og oxygenbarrierelaget, idet oxydkeramikklaget tjener som forankring for det beskyttende belegg og idet oxydkeramikklaget er valgt fra kobberoxyd i fast oppløsning ved minst ett ytterligere oxyd, nikkelferritt, dopede ikke-støkiometriske eller delvis substituerte spineller, og sjeldne jordmetalloxyder eller -oxyfluorider.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det beskyttende belegg elektroavsettes på anodesubstratet i løpet av en innledende arbeidsperiode i smelten.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det beskyttende belegg påføres på anodesubstratet før anoden innføres i smelten.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, 2 eller 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det beskyttende belegg i det vesentlige består av fluorholdig ceriumdioxyd.

5. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av krav 1-4, karakterisert ved at oxygenbarrierelaget er en integrerende oxydfilm sammensatt av en komponent eller komponenter av metall-, legerings- eller cermetsubstratet.

5 6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, karakterisert ved at substratet er en legering som omfatter 10 til 30 vekt% krom, 55 til 90 % nikkel, kobolt og/eller jern og 0 til 15 % aluminium, hafnium, molybden, niob, silicium, tantal, titan, wolfram, vanadium, yttrium og zirkonium, idet oxygenbarrierelaget omfatter kromoxyd.

7. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av krav 1-4,

15 karakterisert ved at oxygenbarrierelaget er et eget lag påført på overflaten av metall-, legerings- eller cermetsubstratet.

8. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av krav 1-7, karakterisert ved at oxydkeramikklaget omfatter kobberoxyd i fast oppløsning med et oxyd av nikkel eller et oxyd av mangan.

9. Anode for metallelektrolyse fra smeltede salt- elektrolytter, omfattende et metall-, legerings- eller cermet- substrat som bærer en beskyttende operativ anodeoverflate som under bruk bevares ved i smelten å opprettholde en egnet konsentrasjon av minst én ceriumforbindelse,

30 karakterisert ved at anoden omfatter i kombinasjon:

(a) et elektronisk ledende oxygenbarrierelag på overflaten av metall-, legerings- eller cermetsubstratet, idet oxygenbarrierelaget er valgt fra et kromoxydholdig lag, et lag som inneholder minst ett av platina, palladium og gull, platina-zirkoniumlegeringer og nikkel-aluminiumlegeringer,

og

(b) et på forhånd påført oxydkeramikklag mellom det beskyttende belegg og oxygenbarrierelaget, idet oxydkeramikklaget tjener som forankring for det beskyttende belegg og er valgt fra kobber-

oxyd i fast oppløsning med minst ett ytterligere oxyd, nikkelferritt, kobberoxyd og nikkelferritt, dopede ikke-støkiometriske eller delvis substituerte spineller, og sjeldne jordmetall-oxyder eller -oxyfluorider.

5 10. Anode ifølge krav 9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at oxygenbarrierelaget er en integrerende oxydfilm sammensatt av en komponent eller komponenter av metall-, legerings- eller cermetsubstratet.

10 11. Anode ifølge krav 10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at substratet er en legering som omfatter 10 til 30 vekt% krom, 55 til 90 % nikkell, kobolt og/eller jern og opp til 15 % aluminium, hafnium, molybden, niob, silicium, tantal, titan, wolfram, vanadium,
15 yttrium og zirkonium, idet oxygenbarrierelaget omfatter kromoxyd.

12. Anode ifølge krav 9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at hvor oxygenbarrierelaget er et eget lag påført på overflaten av metall-,
20 legerings- eller cermetsubstratet.

13. Anode ifølge et hvilket som helst av krav 9-12,
k a r a k t e r i s e r t v e d at oxydkeramikklaget omfatter kobberoxyd i fast oppløsning med et oxyd av nikkell eller et oxyd av mangan.
25

14. Celle for elektroutvinning av et metall ved elektrolyse av en fluoridbasert smelte som inneholder et oppløst oxyd av metallet som skal utvinnes,
30 k a r a k t e r i s e r t v e d at cellen omfatter minst én anode ifølge et hvilket som helst av krav 9-13 som under bruk dypper ned i den fluoridbaserte smelte som dessuten inneholder minst én ceriumoxyforbindelse i en konsentrasjon egnet
35 til på anoden å opprettholde et beskyttende overflatebelegg som inneholder en fluorholdig ceriumoxyforbindelse.

15. Fremgangsmåte for fremstilling av anoden ifølge et hvilket som helst av krav 9 til 13,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter

(a) tilveiebringelse av et substrat som inneholder krommetall på dets overflate eller tilveiebringelse av et krommetallholdig overflatelag på substratet,

(b) påføring av et oxydkeramisk belegg eller en forløper for et oxydkeramisk belegg på substratet eller på overflatelaget, og

(c) oppvarming i en oxyderende atmosfære for å omvandle krommetall i eller på substratet eller overflatelaget til kromoxyd, og dersom en forløper anvendes, for å omvandle den keramiske oxydforløper til keramikkoxydbelegget.

16. Fremgangsmåte ifølge krav 15,

k a r a k t e r i s e r t v e d at substratet er en legering som angitt i krav 11 på hvilken påføres en keramikk- oxydforløper som er en legering av 15-75 vekt% kobber, 25-85 vekt% nikkel og/eller mangan, 0-5 vekt% lithium, kalsium, aluminium, magnesium eller jern og 0-30 vekt% platina, gull og/eller palladium, og at kobberet oxyderes full-

stendig under oxydasjonstrinnet og at i det minste en del av nikkelen og/eller manganet oxyderes i fast oppløsning med kobberoxydet.

17. Fremgangsmåte ifølge krav 16,

k a r a k t e r i s e r t v e d at en substratkomponent som ikke er til stede i forløperen for det keramiske belegg, diffunderes inn i den keramiske oxydforløper eller inn i det keramiske oxydbelegg.