



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115287529 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 04

(21) 申请号 202210983346.2

C25C 3/12 (2006.01)

(22) 申请日 2022.08.16

(71) 申请人 河北科技大学

地址 050018 河北省石家庄市裕华区裕翔街26号

(72) 发明人 刘英 王琛 汪殿龙 梁志敏
王立伟 彭珍珍 梁永梅

(74) 专利代理机构 河北国维致远知识产权代理有限公司 13137

专利代理师 张新利

(51) Int. Cl.

C22C 38/00 (2006.01)

C22C 38/02 (2006.01)

C22C 38/06 (2006.01)

C23C 24/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种镍铁基合金涂层及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明涉及熔盐电解技术领域,具体公开一种镍铁基合金涂层及其制备方法与应用。所述镍铁基合金涂层按质量百分比计,包括如下原料组分: Ni:30%~56.8%, Cr:8%~25%, Al:5%~10%, Si:0.1%~2%, 余量为Fe。本发明采用等离子熔覆法和高温氧化法制备镍铁基合金涂层,实现熔覆层与基体的冶金结合,且高温氧化形成的氧化膜层结构致密,能够有效改善阳极材料的高温抗氧化性、高温耐熔盐腐蚀性和高温导电性,并且大大降低了阳极制备成本。



1. 一种镍铁基合金涂层,其特征在于:按质量百分比计,包括如下原料组分: Ni:30%~56.8%, Cr:8%~25%, Al:5%~10%, Si:0.1%~2%, 余量为Fe。
2. 如权利要求1所述的镍铁基合金涂层,其特征在于:所述镍铁基合金涂层还包括稀土元素,且所述稀土元素的含量为0.01%~0.5%。
3. 如权利要求2所述的镍铁基合金涂层,其特征在于:所述稀土元素为Y、Yb、Ce或La中的至少一种。
4. 一种如权利要求1~3任一项所述的镍铁基合金涂层的制备方法,其特征在于:包括以下工艺步骤:
 - (1) 按照权利要求1~3中所述的原料配比称取各组分,于易挥发性溶剂中混合均匀,然后过滤,干燥,研磨,烘干,得镍铁基合金粉末;
 - (2) 将所述镍铁基合金粉末采用等离子熔覆法在阳极基体表面上进行多道搭接熔覆,得等离子熔覆合金层;
 - (3) 将所述等离子熔覆合金层进行加工处理后,再于700℃~950℃的条件下高温氧化,得镍铁基合金涂层。
5. 如权利要求4所述的镍铁基合金涂层的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述烘干的温度为50℃~80℃,烘干的时间为1h~5h。
6. 如权利要求4所述的镍铁基合金涂层的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,所述等离子熔覆法的工艺参数为:熔覆电流为90A~180A,送粉量为5r/min~30r/min,熔覆速度为1mm/s~4mm/s,熔覆距离为8mm~12mm,离子气为氩气,离子气的流量为1L/min~3L/min,送粉气为氩气,送粉气的流量为2L/min~6L/min。
7. 如权利要求4所述的镍铁基合金涂层的制备方法,其特征在于:步骤(3)中,所述高温氧化的气氛为氧气氛,所述氧气氛的工艺参数为:氧分压为0.01MPa~1MPa,氧化时间为5h~48h。
8. 一种熔盐电解阳极,其特征在于:包括如权利要求1~3任一项所述的镍铁基合金涂层或如权利要求4~7任一项所述的制备方法制备得到的镍铁基合金涂层。
9. 如权利要求8所述的熔盐电解阳极,其特征在于:所述镍铁基合金涂层包括等离子熔覆合金层,以及附着于所述等离子熔覆合金层表面上的高温氧化膜层,其中,所述等离子熔覆合金层的厚度为1mm~3mm;所述高温氧化膜层的厚度为10μm~200μm。
10. 一种如权利要求8~9任一项所述的熔盐电解阳极在熔盐电解冶炼领域中的应用。

一种镍铁基合金涂层及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及熔盐电解技术领域,尤其涉及一种镍铁基合金涂层及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 熔盐电解还原固态金属氧化物制备金属及合金是近些年来兴起的一种流程短、能耗低、环境友好的冶金新方法。然而,熔盐体系内始终没有一种有效而稳定的阳极材料,现阶段仍在使用自耗型碳阳极,自耗型碳阳极导电性能差,电效率高,存在能源消耗巨大和环境污染严重等问题,严重制约了熔盐电解冶炼技术尤其是铝电解技术的进步与发展。采用非消耗性阳极替代自耗型碳阳极,阳极析出气体由引起温室效应的 CO_2 和强温室效应气体——碳氟化合物(如 CF_4 和 C_2F_6)变为氧气,同时非消耗性阳极的应用还带来了巨大的经济效益,显著节省电能,减少碳阳极的制造费用,并能够提高原铝质量。

[0003] 目前研究较多的铝电解用非消耗性阳极材料主要是陶瓷、金属陶瓷以及金属合金等材料。由于陶瓷材料和金属陶瓷有着本身难以克服的缺陷,如导电性和抗热震性差、不易连接、难以加工成形等,而金属合金因具有强度高、导电性能好、抗热震性强、易于制备及操作维护方便等优点,是最有希望得到商业化应用的非消耗性阳极材料。

[0004] 然而,金属合金材料在高温熔盐电解环境中的抗高温氧化性和耐腐蚀性能较差,表面涂层是解决其高温氧化与熔盐腐蚀的有效途径。现有技术中采用贵金属做涂层材料,具有良好的高温抗氧化和耐腐蚀能力,然而极大提高了合金阳极材料的整体成本,不能实现工业化应用;还有一些研究工作者采用烧结法将阳极制备成多种形状,制备成本仍然很高;或采用等离子喷涂法制备阳极涂层,其与基体呈机械结合,导致在高温熔盐电解环境中保护涂层易脱落。因此如何进一步有效提高阳极涂层材料的高温抗氧化和耐腐蚀能力,同时降低生产成本,仍是目前熔盐电解冶炼技术发展的难点。

发明内容

[0005] 为克服现有技术中阳极膜层易脱落、制备成本高、高温抗氧化和耐腐蚀能力差等问题,本发明提供一种镍铁基合金涂层,能够有效改善阳极材料的高温抗氧化性、高温耐熔盐腐蚀性和高温导电性。

[0006] 以及,本发明还提供上述镍铁基合金涂层的制备方法,通过等离子熔覆法和高温氧化处理相结合,为阳极基体提供长期稳定的高温氧化和腐蚀防护,大大降低阳极制备成本。

[0007] 以及,本发明还提供采用上述镍铁基合金涂层制备的熔盐电解阳极,提高电解效率,减少原铝污染。

[0008] 以及,本发明还提供上述熔盐电解阳极在熔盐电解冶炼领域中的应用。

[0009] 为达到上述发明目的,本发明采用了如下的技术方案:

[0010] 第一方面,本发明提供了一种镍铁基合金涂层,按质量百分比计,包括如下原料组

分: Ni: 30%~56.8%, Cr: 8%~25%, Al: 5%~10%, Si: 0.1%~2%, 余量为Fe。

[0011] 相对于现有技术, 本发明所提供的镍铁基合金涂层具有高稳定性、高附着力、导电性和抗热震性能优异等优点, 能够有效保护合金阳极400小时, 显著提高了阳极材料的抗高温氧化和耐腐蚀性能, 并提高了电解效率和原铝纯度, 满足了惰性阳极材料的工业化生产和惰性阳极铝电解技术产业化发展的要求。

[0012] 本发明所提供的镍铁基合金涂层具有较好的抗氧化性, 合金中通过添加适量的合金元素Al、Si和Cr, 多成分协同作用, 使得合金晶粒得到细化, 极化减弱, 提高电极的电化学活性, 同时能够有效增强氧化膜层的稳定性和粘附性, 显著提高氧化膜层与基体的粘附力, 减少膜层的剥落倾向, 所加入的金属Ni使得阳极材料具有更高的抗氧化性和耐腐蚀性; 同时, 本申请中特定的质量配比能够保证形成更多尖晶石型复合氧化物膜层, 进一步提高合金的抗氧化性能和耐熔盐腐蚀性能。

[0013] 可选的, 上述镍铁基合金涂层组分中还包括稀土元素, 稀土元素的含量为0.01%~0.5%。

[0014] 可选的, 上述稀土元素为Y、Yb、Ce或La中的至少一种。

[0015] 本发明通过添加特定含量的稀土元素可以细化晶粒, 稀土元素沿晶界分布, 能够增加材料微观组织的均匀性, 有效控制铁元素的扩散速度, 一方面可以减缓铁元素从氧化物层溶解进入电解质中, 另一方面可以减少外层铁氧化物膜层厚度, 增强膜层的与基体的结合力, 使得氧化膜层不容易脱落, 阻止电解质进入基体内部发生腐蚀, 从而延长膜层保护效果和阳极使用寿命。

[0016] 第二方面, 本发明提供了上述镍铁基合金涂层的制备方法, 包括以下工艺步骤:

[0017] (1) 按照上述原料配比称取各组分, 于易挥发性溶剂中混合均匀, 然后过滤, 干燥, 研磨, 烘干, 得镍铁基合金粉末;

[0018] (2) 将所述镍铁基合金粉末采用等离子熔覆法在阳极基体表面上进行多道搭接熔覆, 得等离子熔覆合金层;

[0019] (3) 将所述等离子熔覆合金层进行加工处理后, 再于700℃~950℃的条件下高温氧化, 得镍铁基合金涂层。

[0020] 相对于现有技术, 本发明采用等离子熔覆法在阳极基体表面上制备一层高耐蚀等离子熔覆合金层, 实现熔覆合金层与基体的冶金结合, 结合强度高, 不易脱落, 同时熔覆材料在基材上的组织致密, 孔隙率低, 提高了抗热震性和耐腐蚀性能, 然后将熔覆合金层氧化生成耐蚀的尖晶石结构氧化物膜层, 制得完整的镍铁基合金涂层, 能够有效改善阳极材料的电解性能, 为阳极基体提供长期稳定的高温氧化和腐蚀防护, 延长阳极使用寿命, 并且大大降低了阳极制备成本。

[0021] 本发明中等离子熔覆合金层在高温环境中氧化, 生成结构致密的尖晶石氧化物膜层(如含有 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 和 SiO_2 的铁酸盐尖晶石氧化物), 提高电子导电性, 增大氧离子迁移阻力, 有效阻挡氧离子的内扩散和高温熔盐电解质对阳极材料的侵蚀, 达到稳定使用的目的。同时, 熔覆合金层中的稀土元素沿晶界分布, 高温氧化后的稀土氧化物将膜层和基体牢牢钉扎, 显著提高氧化物膜层与阳极基体的粘附性。

[0022] 可选的, 步骤(1)中, 上述烘干的温度为50℃~80℃, 烘干的时间为1h~5h。

[0023] 可选的, 步骤(2)中, 上述等离子熔覆法的工艺参数为: 熔覆电流为90A~180A, 送

粉量为5r/min~30r/min,熔覆速度为1mm/s~4mm/s,熔覆距离为8mm~12mm,离子气为氩气,离子气的流量为1L/min~3L/min,送粉气为氩气,送粉气的流量为2L/min~6L/min。

[0024] 通过优选的等离子熔覆法工艺参数,使制得的等离子熔覆合金层内应力低,结合区界面组织均匀,结合强度高,提高了基体材料表面的抗热震、耐腐蚀等性能,提高了阳极材料的使用稳定性和使用耐久性。

[0025] 可选的,步骤(3)中,上述高温氧化的气氛为氧气氛,所述氧气氛的工艺参数为:氧分压为0.01MPa~1MPa,氧化时间为5h~48h。

[0026] 通过优选的高温氧化工艺参数,有效提高氧化效率,使制得的氧化膜层结构致密,与基体结合牢固,可减少腐蚀性气体的渗透量,明显降低电极的腐蚀速率,提高合金的高温抗氧化性能和耐电解质腐蚀性能。

[0027] 可选的,步骤(3)中,上述高温氧化过程在空气气氛中进行,氧化时间为5h~48h。

[0028] 可选的,步骤(3)中,上述高温氧化过程还可在熔盐电解析氧环境中进行。

[0029] 第三方面,本发明提供了一种熔盐电解阳极,包括上述的镍铁基合金涂层或如上述制备方法制备得到的镍铁基合金涂层。

[0030] 相对于现有技术,本发明所提供的熔盐电解阳极,在电解过程中表现出良好的高温抗氧化性和耐电解质腐蚀性能,年腐蚀速率仅为1.69mm/y,电解得原铝纯度达到99.82%以上,可应用于高温熔盐体系中,可作为碳阳极的替代物,解决其高消耗高CO₂排放的问题。

[0031] 可选的,上述熔盐电解阳极包括阳极基体及熔覆在阳极基体的表面上的镍铁基合金涂层,所述镍铁基合金涂层包括等离子熔覆合金层和附着于所述等离子熔覆合金层表面上的高温氧化膜层。

[0032] 可选的,上述阳极基体为低碳钢或铁基合金。

[0033] 优选的阳极基体价格低廉,解决了现有技术中合金阳极使用大量价格昂贵的金属材料,导致阳极制造成本提高的问题。

[0034] 可选的,上述等离子熔覆合金层的厚度为1mm~3mm。

[0035] 可选的,上述高温氧化膜层的厚度为10μm~200μm。

[0036] 第四方面,本发明提供了上述技术方案所述的熔盐电解阳极在熔盐电解冶炼领域中的应用。

[0037] 可选的,该熔盐电解阳极尤其适用于KF-NaF-AlF₃熔盐电解体系中,其电解质成分为KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃,其中KF+NaF与AlF₃摩尔比为(1.2-1.7):1。

附图说明

[0038] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0039] 图1为本发明实施例中镍铁基合金涂层的一种结构示意图。

[0040] 图中,1为阳极基体,2为等离子熔覆合金层,3为高温氧化膜层。

具体实施方式

[0041] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0042] 实施例1

[0043] 本实施例提供一种镍铁基合金涂层,按质量百分比计,包括如下原料组分: Ni: 40%、Cr: 17.4%、Al: 7.5%、Si: 1%和Y: 0.3%,余量为Fe。

[0044] 本实施例还提供一种上述镍铁基合金涂层的制备方法,该制备方法包括以下工艺步骤:

[0045] (1) 等离子熔覆合金层的制备:取上述原料配比的各组分,置于球磨罐中球磨3h,将球磨均匀的镍铁基合金粉末过滤、干燥、研磨后于70℃烘干,再置于等离子熔覆送粉器中,基板采用Q235板,在基板两侧进行熔覆,熔覆电流为140A,熔覆速度为3mm/s,熔覆距离为10mm,送粉量为20r/min,送粉气和等离子气均为高纯氩气,等离子气流量为2L/min,送粉气流量为4L/min;熔覆后将熔覆层和基板线切割为45mm*80mm大小的阳极,熔覆层表面铣削加工,获得厚度为2mm的平整熔覆层;

[0046] (2) 高温氧化膜层的制备:将两面熔覆的Q235涂层表面用砂纸打磨并在酒精中超声清洗后,置于850℃、氧分压为0.5MPa的马弗炉中高温氧化24h,获得厚度为100μm的高温氧化膜层。

[0047] 将上述涂层进行阳极性能测试:将表面氧化的Q235板熔覆涂层阳极在KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃熔盐体系中进行20A电解腐蚀试验,电解温度为850℃,阳极电流密度为0.8A/cm²,电解电压在3.8~4.0V之间,电解24小时后,通过测量电解原铝和电解质中的Ni/Fe/Cr杂质含量(忽略阳极涂层中Al的影响),推算的阳极涂层年腐蚀速率为1.70mm/y,能够有效保护合金阳极400小时,电解得原铝纯度达到99.85%。

[0048] 实施例2

[0049] 本实施例提供一种镍铁基合金涂层,按质量百分比计,包括如下原料组分: Ni: 56.8%、Cr: 25%、Al: 10%、Si: 2%和Y: 0.5%,余量为Fe。

[0050] 本实施例还提供一种上述镍铁基合金涂层的制备方法,该制备方法包括以下工艺步骤:

[0051] (1) 等离子熔覆合金层的制备:取上述原料配比的各组分,置于球磨罐中球磨4h,将球磨均匀的镍铁基合金粉末过滤、干燥、研磨后于80℃烘干,再置于等离子熔覆送粉器中,基板采用Q235板,在基板两侧进行熔覆,熔覆电流为180A,熔覆速度为4mm/s,熔覆距离为12mm,送粉量为30r/min,送粉气和等离子气均为高纯氩气,等离子气流量为3L/min,送粉气流量为6L/min;熔覆后将熔覆层和基板线切割为45mm*80mm大小的阳极,熔覆层表面铣削加工,获得厚度为3mm的平整熔覆层;

[0052] (2) 高温氧化膜层的制备:将两面熔覆的Q235涂层表面用砂纸打磨并在酒精中超声清洗后,置于950℃、氧分压为1MPa的马弗炉中高温氧化48h,获得厚度为200μm的高温氧化膜层;

[0053] 将上述涂层进行阳极性能测试:将表面氧化的Q235板熔覆涂层阳极在KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃熔盐体系中进行20A电解腐蚀试验,电解温度为850℃,阳极电流密度为0.8A/cm²

cm^2 , 电解电压在3.8~4.0V之间, 电解24小时后, 通过测量电解原铝和电解质中的Ni/Fe/Cr杂质含量(忽略阳极涂层中Al的影响), 推算的阳极涂层年腐蚀速率为1.73mm/y, 能够有效保护合金阳极400小时, 电解得原铝纯度达到99.8%。

[0054] 实施例3

[0055] 本实施例提供一种镍铁基合金涂层, 按质量百分比计, 包括如下原料组分: Ni: 30%、Cr: 8%、Al: 5%、Si: 0.1%和Y: 0.01%, 余量为Fe。

[0056] 本实施例还提供一种上述镍铁基合金涂层的制备方法, 该制备方法包括以下工艺步骤:

[0057] (1) 等离子熔覆合金层的制备: 取上述原料配比的各组分, 置于球磨罐中球磨2h, 将球磨均匀的镍铁基合金粉末过滤、干燥、研磨后于50℃烘干, 再置于等离子熔覆送粉器中, 基板采用Q235板, 在基板两侧进行熔覆, 熔覆电流为90A, 熔覆速度为1mm/s, 熔覆距离为8mm, 送粉量为5r/min, 送粉气和等离子气均为高纯氩气, 等离子气流量为1L/min, 送粉气流量为2L/min; 熔覆后将熔覆层和基板线切割为45mm*80mm大小的阳极, 熔覆层表面铣削加工, 获得厚度为1mm的平整熔覆层;

[0058] (2) 高温氧化膜层的制备: 将两面熔覆的Q235涂层表面用砂纸打磨并在酒精中超声清洗后, 置于700℃、氧分压为0.01MPa的马弗炉中高温氧化5h, 获得厚度为10 μm 的高温氧化膜层;

[0059] 将上述涂层进行阳极性能测试: 将表面氧化的Q235板熔覆涂层阳极在KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃熔盐体系中进行20A电解腐蚀试验, 电解温度为850℃, 阳极电流密度为0.8A/ cm^2 , 电解电压在3.8~4.0V之间, 电解24小时后, 通过测量电解原铝和电解质中的Ni/Fe/Cr杂质含量(忽略阳极涂层中Al的影响), 推算的阳极涂层年腐蚀速率为1.74mm/y, 能够有效保护合金阳极400小时, 电解得原铝纯度达到99.75%。

[0060] 实施例4

[0061] 本实施例提供一种镍铁基合金涂层, 按质量百分比计, 包括如下原料组分: Ni: 40%、Cr: 14.4%、Al: 5.6%、Si: 1%和Ce: 0.3%, 余量为Fe。

[0062] 本实施例中上述涂层的制备方法与实施例1一致, 不再赘述。

[0063] 将镍铁基合金涂层在相同的电解工艺下电解, 推算的阳极涂层年腐蚀速率为1.72mm/y, 能够有效保护合金阳极400小时, 电解得原铝纯度达到99.79%。

[0064] 实施例5

[0065] 本实施例提供一种镍铁基合金涂层, 按质量百分比计, 包括如下原料组分: Ni: 40%、Cr: 14.4%、Al: 6.3%、Si: 1%、Y: 0.2%和La: 0.1%, 余量为Fe。

[0066] 本实施例中上述涂层的制备方法与实施例1一致, 不再赘述。

[0067] 将镍铁基合金涂层在相同的电解工艺下电解, 推算的阳极涂层年腐蚀速率为1.69mm/y, 能够有效保护合金阳极400小时, 电解得原铝纯度达到99.82%。

[0068] 对比例1

[0069] 本实施例提供一种镍铁基合金涂层及其制备方法, 与实施例1的区别在于: 镍铁基合金涂层原料中采用Cu代替Cr, 其余组分及各组分配比相同。

[0070] 将镍铁基合金涂层在相同的电解工艺下电解, 推算的阳极涂层年腐蚀速率为2.15mm/y, 能够有效保护合金阳极300小时, 电解得原铝纯度达到97.4%。

[0071] 对比例2

[0072] 本实施例提供一种镍铁基合金涂层及其制备方法,与实施例1的区别在于:镍铁基合金涂层原料中采用Co代替Al,其余组分及各组分配比相同。

[0073] 本实施例中上述涂层的制备方法与实施例1一致,不再赘述。

[0074] 将镍铁基合金涂层在相同的电解工艺下电解,推算的阳极涂层年腐蚀速率为2.09mm/y,能够有效保护合金阳极300小时,电解得原铝纯度达到97.1%。

[0075] 对比例3

[0076] 本实施例提供一种镍铁基合金涂层及其制备方法,与实施例1的区别在于:镍铁基合金涂层按质量百分比计,包括如下原料组分:Ni:40%、Cr:17.4%、Al:15%、Si:1%和Y:0.3%,余量为Fe。

[0077] 将镍铁基合金涂层在相同的电解工艺下电解,推算的阳极涂层年腐蚀速率为2.48mm/y,能够有效保护合金阳极300小时,电解得原铝纯度达到96.7%。

[0078] 对比例4

[0079] 本对比例提供一种镍铁基合金涂层及其制备方法,与实施例1的区别在于:高温氧化的温度为1100℃。

[0080] 将镍铁基合金涂层在相同的电解工艺下电解,推算的阳极涂层年腐蚀速率为1.98mm/y,能够有效保护合金阳极达到300小时,电解得原铝纯度达到96.5%。

[0081] 本发明提供的镍铁基合金涂层抗高温氧化性强、耐腐蚀性能好,制备成本低,年腐蚀速率仅为1.69mm/y,能够有效保护合金阳极400小时,电解得原铝纯度达到99.85%,可应用于高温熔盐体系中,可作为碳阳极的替代物,解决其高消耗高CO₂排放的问题。

[0082] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换或改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

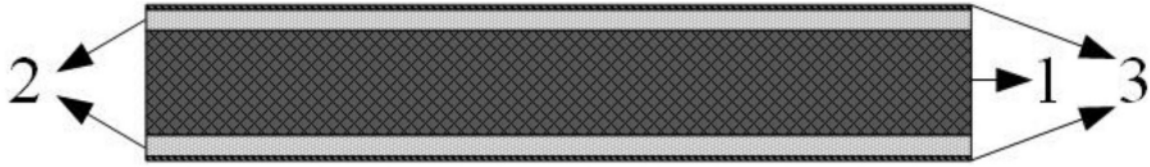


图1