



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0034559

C22C 33/02; C22C 32/00; C25C 1/10; (13) B

C25C 3/06; C25C 3/12; H01H 1/04;

(51)^{2016.01} C25C 7/00; C25C 7/02; H01H 1/021;
H01H 1/0237; H01H 1/025; C22C 29/12;
C25C 5/04

(21) 1-2017-04388

(22) 23/03/2016

(86) PCT/IB2016/000445 23/03/2016

(87) WO/2016/156973 06/10/2016

(30) 1500694 03/04/2015 FR

(45) 25/01/2023 418

(43) 25/01/2018 358A

(73) RIO TINTO ALCAN INTERNATIONAL LIMITED (CA)

400-1190 Avenue des Canadiens de Montréal, Montréal, Québec H3B 0E3, Canada

(72) BARTHELEMY, Christian (FR); MARMOTTANT, Ariane (FR); LAURENT
Véronique (FR); BOUVET, Sylvie (FR); STABROWSKI, Vincent (FR).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ Thảo Thọ Quyền (INVENCO.,LTD)

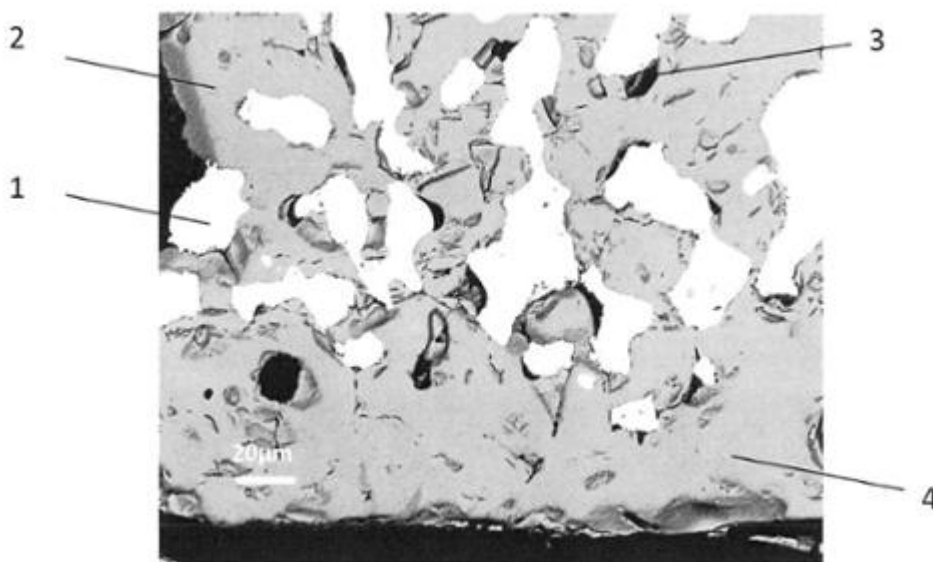
(54) VẬT LIỆU GÓM-KIM LOẠI, ĐIỆN CỰC LÀM TỪ VẬT LIỆU NÀY VÀ
PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT VẬT LIỆU GÓM-KIM LOẠI

(57) Sáng chế đề cập đến vật liệu gồm-kim loại chứa ít nhất, theo phần trăm khối lượng:

- từ 50% đến 90% pha kim loại (1) chứa hợp kim đồng (Cu) và niken (Ni),

- từ 10% đến 50% pha oxit (2) chứa ít nhất sắt, niken và oxy với tỷ lệ theo khối lượng của Ni như sau: $0,2\% \leq \text{Ni} \leq 17\%$.

Sáng chế còn đề cập đến điện cực, tốt hơn là anot, chứa vật liệu gồm-kim loại này, và phương pháp sản xuất vật liệu gồm-kim loại.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến vật liệu điện cực, cụ thể là vật liệu gốm-kim loại được dùng trong thành phần của vật liệu anot để sản xuất nhôm bằng cách điện phân. Cụ thể, sáng chế đề cập đến vật liệu gốm-kim loại được dùng để sản xuất anot "trơ" hoặc "không thể nóng chảy".

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Phần mô tả sau đây đề cập cụ thể hơn đến việc sử dụng vật liệu gốm-kim loại, đối tượng của sáng chế, được dùng trong thành phần của vật liệu anot trơ để sản xuất nhôm bằng quy trình điện phân có lửa. Tuy nhiên, việc đề cập đến ứng dụng công nghiệp này trong phần mô tả không giới hạn phạm vi của sáng chế theo cách bất kỳ. Sáng chế có thể đề cập đến các ứng dụng công nghiệp khác của vật liệu gốm-kim loại được nêu dưới đây.

Nhôm kim loại được sản xuất công nghiệp bằng quá trình điện phân có lửa, cụ thể là bằng cách khử điện phân alumin trong dung dịch trong bể dựa trên cryolit nóng chảy, được gọi là bể điện phân, bằng cách sử dụng quy trình Hall-Héroult. Quá trình khử điện phân được thực hiện trong các pin điện phân chứa pin điện phân được tạo ra với các thành phần catot cacbon, và một hoặc nhiều anot. Bể điện phân chứa trong pin và các anot được nhúng một phần trong bể điện phân. Dòng điện phân giúp duy trì bể điện phân ở nhiệt độ cần thiết nhờ hiệu ứng Joule. Pin điện phân được nạp đều đặn alumin để bù cho alumin đã dùng bởi phản ứng điện phân.

Trong kỹ thuật chuẩn, anot được làm từ vật liệu chứa cacbon và quá trình điện phân được thực hiện ở nhiệt độ thông thường là 950°C. Khi anot làm từ vật liệu chứa cacbon được dùng tăng dần lên trong quá trình điện phân, cần phải điều chỉnh liên tục chiều cao của phần anot được nhúng trong bể và hoạt động trên pin để tiến hành thay anot.

Ngoài ra, việc dùng anot:

- tạo thành cacbon dioxit (hơn hai tấn cacbon dioxit trên một tấn nhôm được tạo thành), góp phần vào hiệu ứng nhà kính, và

- giải phóng lưu huỳnh dioxit do sự có mặt của lưu huỳnh trong vật liệu thô được dùng để sản xuất anot.

Việc phát triển kỹ thuật điện phân nhôm bằng cách sử dụng anot "trơ" hoặc anot "không thể nóng chảy" việc giải quyết các vấn đề này chắc chắn gặp phải khó khăn trong việc tạo thành anot đáp ứng tiêu chuẩn chất lượng đối lập, khác nhau.

Anot phải dẫn điện thích hợp ở nhiệt độ hoạt động để không làm tăng quá mức năng lượng tiêu thụ bởi kỹ thuật này.

Ngoài ra, anot phải chống lại sự ăn mòn trong bể cryolit ăn mòn để có tuổi thọ đủ dài và để tránh sự nhiễm tạp cho chất điện phân và nhôm bởi các thành phần không mong muốn.

Cuối cùng, có thể phải xử lý các anot này. Việc này đòi hỏi các đặc tính cơ học nhất định: anot dễ vỡ có thể không thích hợp trong các quá trình xử lý công nghiệp.

Để đáp ứng các tiêu chuẩn nêu trên, cụ thể là tính dẫn điện, khả năng chống ăn mòn và độ bền, đề xuất sử dụng các phần gốm monolit để sản xuất các anot trơ này.

Ví dụ, WO02/066710, WO02/083992 và US2004/089558 mô tả chế phẩm oxit khác nhau mà có thể cho phép sản xuất anot trơ bằng gốm, mà khối lượng của pha kim loại thường nhỏ hơn 10% theo khối lượng. Tuy nhiên, tính dẫn điện của loại anot này và các đặc tính cơ học của chúng là không thích hợp.

Cũng được đề xuất sử dụng các phần kim loại đầy đủ để sản xuất các anot trơ này. Ví dụ, WO99/36591 và WO00/06803 mô tả anot trơ là toàn kim loại. Tuy nhiên, khả năng chống ăn mòn của các anot này trong bể cryolit vẫn không thích hợp.

Cuối cùng, đã đề xuất việc sử dụng vật liệu composit với chất nền gốm chứa một hoặc nhiều pha kim loại làm vật liệu điện cực, để kết hợp các ưu điểm tương

ứng của pha kim loại và pha gốm. Vật liệu composit này, chứa ít nhất một pha gốm và ít nhất một pha kim loại, là đã biết ở dạng "vật liệu gốm-kim loại".

Pha kim loại của các vật liệu gốm-kim loại giúp cải thiện các đặc tính cơ học của điện cực và tính dẫn điện của chúng, trong khi pha gốm giúp cải thiện khả năng chống ăn mòn trong bể cryolit.

Tuy nhiên, việc thiếu tính ổn định của pha kim loại và gốm trong khi nhúng kéo dài anot làm bằng vật liệu gốm-kim loại trong bể cryolit có xu hướng hạn chế tuổi thọ của chúng và gây ra sự nhiễm tạp cho điện cực và nhôm.

Nhiều đơn sáng chế đề cập đến loại anot làm bằng vật liệu gốm-kim loại này.

Ví dụ, WO2004/082355 mô tả phương pháp sản xuất anot gốm-kim loại tro thuộc loại $\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4\text{-M}$ chứa ít nhất một pha niken monoxit N, pha niken spinel S chứa sắt và niken, và pha kim loại M chứa đồng và niken, phương pháp này bao gồm các bước:

- tạo ra hỗn hợp ban đầu gồm ít nhất một tiền chất gồm pha monoxit N và spinel S nêu trên, tiền chất gồm pha kim loại M và chất kết dính hữu cơ, tỷ lệ của chất kết dính hữu cơ trong hỗn hợp ban đầu nhỏ hơn 2,0% theo trọng lượng và tiền chất gồm pha kim loại gồm bột kim loại chứa đồng và niken,

- thao tác tạo hình hỗn hợp để tạo thành anot xanh có hình dạng xác định trước,

- thao tác nung kết anot xanh này ở nhiệt độ lớn hơn 900°C trong môi trường được kiểm soát chứa ít nhất một khí trơ và oxy.

Phương pháp này cải thiện quá trình sản xuất anot bằng cách làm giảm lượng chất kết dính, không giải quyết hoàn toàn vấn đề về độ ổn định của anot trong bể cryolit. Cụ thể, thấy rằng tính dẫn điện của pha niken spinel NiFe_2O_4 giảm trong quá trình điện phân, điều này cần thiết cho tuổi thọ của anot.

WO2005/035813 mô tả phương pháp sản xuất anot chứa vật liệu gốm-kim loại trong đó một trong số thành phần oxit là nguyên tố kim loại có khả năng được khử hoàn toàn hoặc một phần trong hoạt động khử trong quá trình sản xuất. Phương

pháp này, cải thiện quá trình sản xuất anot bằng cách khử lượng chất kết dính, không giải quyết hoàn toàn vấn đề về độ ổn định của anot trong bể cryolit.

WO01/31090 mô tả anot gồm-kim loại trợ gồm pha gồm được đặc trưng bởi công thức $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{O}_{(3y+x+z) \pm \delta}$, trong đó M là ít nhất một kim loại được chọn từ Zn, Co, Al, Li, Cu, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Ta, W, Mb, Hf và đất hiếm, tốt hơn là Zn và/hoặc Co, x nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,99, y nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,9, z nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,5, và δ nằm trong khoảng từ 0 đến khoảng 0,03. Anot gồm-kim loại trợ này còn gồm pha kim loại như Cu, Ag, Pd, Pt, Au, Rh, Ru, Ir và/hoặc Os. Tuổi thọ thích hợp với các điều kiện sử dụng công nghiệp không được chứng minh cho loại anot này.

Do đó, lưu ý rằng vật liệu điện cực, cụ thể là vật liệu gồm-kim loại, đã biết từ giải pháp kỹ thuật đã biết không thỏa mãn đầy đủ làm vật liệu để dùng trong thành phần của vật liệu anot trợ để sản xuất nhôm mà hoạt động tối ưu (tức là với mức tiêu thụ năng lượng thấp) và với tuổi thọ chấp nhận được từ quan điểm công nghiệp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là khắc phục các nhược điểm ảnh hưởng đến vật liệu điện cực nêu trên, cụ thể là vật liệu gồm-kim loại, đã biết từ giải pháp kỹ thuật đã biết.

Đáng ngạc nhiên là, các tác giả sáng chế đã phát triển vật liệu gồm-kim loại mới, để dùng làm thành phần của vật liệu anot trợ được phát triển để sản xuất nhôm mà hài hòa các thông số sau:

- độ cứng và khả năng chịu sốc nhiệt cao hơn so với chế phẩm vật liệu gồm-kim loại đã từng biết, điều này là do tỷ lệ kim loại lớn hơn;
- cải thiện tính dẫn điện so với vật liệu gồm-kim loại đã biết từ giải pháp kỹ thuật đã biết;
- khả năng chống ăn mòn rất đáp ứng: không quan sát thấy sự mòn hình học đo được cho đến tận 506 giờ điện phân với vật liệu gồm-kim loại theo sáng chế;

- vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế không gây ra sự hao hụt kim loại như niken mà có thể làm bản nhôm được tạo ra trong quá trình điện phân đến mức mà không thể bán được;

- chịu được mật độ dòng cao, tức là hoạt động thích hợp ở $1,2 \text{ A/cm}^2$;

- chịu được đáng kể quá trình oxy hóa ở 930°C trong không khí.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất vật liệu gốm-kim loại chứa ít nhất, theo phần trăm khối lượng:

- từ 50% đến 90%, tốt hơn là từ 60% đến 80%, pha kim loại chứa ít nhất một hợp kim đồng (Cu) và niken (Ni), hợp kim này chứa theo phần trăm khối lượng:

- từ 35% đến 75%, tốt hơn là từ 40% đến 60%, tốt hơn là từ 45% đến 55% niken;

- từ 25% đến 65%, tốt hơn là từ 40% đến 55%, tốt hơn là từ 45% đến 55% đồng;

- tùy ý là sắt (Fe), phần trăm theo khối lượng của sắt trong hợp kim không vượt quá 20%, tốt hơn là phần trăm theo khối lượng của sắt nằm trong khoảng từ 2% và 15%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 4% và 10%;

- từ 10% đến 50%, tốt hơn là từ 20% đến 40%, pha oxit chứa ít nhất là sắt, niken và oxy với tỷ lệ niken theo khối lượng như sau: $0,2\% \leq \text{Ni} \leq 17\%$.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến vật liệu gốm-kim loại được xử lý thu được sau khi xử lý oxy hóa sơ bộ vật liệu gốm-kim loại như nêu trên.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất điện cực monolit, tốt hơn là từ anot, được làm từ vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến điện cực, tốt hơn là từ anot, gồm lõi kim loại được phủ hoàn toàn hoặc một phần bằng ít nhất một lớp vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế.

Theo một khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất pin điện phân chứa ít nhất một điện cực như nêu trên.

Theo một khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất vật liệu gốm-kim loại như nêu trên gồm phương pháp luyện kim bột hoặc kỹ thuật phun nhiệt.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là ảnh quan sát bởi SEM điện tử tán xạ ngược của phần ở lõi của anot monolit làm bằng vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế sau khi xử lý oxy hóa sơ bộ.

Fig.2 là ảnh quan sát bởi SEM điện tử tán xạ ngược của phần trên bề mặt của anot monolit làm bằng vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế như thể hiện trong Fig.1.

Fig.3 là ảnh quan sát bởi SEM điện tử tán xạ ngược của phần trên bề mặt của anot monolit làm bằng vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế mà được thể hiện một phần trong các ảnh trong các hình vẽ từ Fig.1 và 2, sau 96 giờ điện phân ở dòng điện 0,6 A/cm².

Fig.4 là ảnh quan sát bởi SEM điện tử tán xạ ngược của phần trên bề mặt của anot monolit làm bằng vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế mà được thể hiện một phần trong các ảnh trong các hình vẽ Fig.1 và 2, sau 506 giờ điện phân ở dòng điện 0,8 A/cm².

Fig.5 là đồ thị thể hiện độ dày bên trong bị ảnh hưởng của anot monolit được thể hiện một phần trong các hình vẽ từ Fig.1 đến 4 là hàm của thời gian điện phân.

Fig.6 là đồ thị thể hiện hàm lượng niken được biểu thị về hàm lượng x của pha niken ferit oxit chứa thành phần $\text{Ni}_x\text{Al}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ và monoxit chứa thành phần $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$, và hàm lượng theo khối lượng của niken trong pha kim loại, là hàm của khoảng cách từ bề mặt của anot monolit được thể hiện một phần trong các hình vẽ từ Fig.1 đến 4 sau 211 giờ điện phân.

Fig.7 là đồ thị thể hiện hàm lượng niken được biểu thị về hàm lượng x của pha niken ferit oxit chứa thành phần $\text{Ni}_x\text{Al}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ và monoxit chứa thành phần $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$, và hàm lượng theo khối lượng của niken trong pha kim loại, là hàm của khoảng cách từ bề mặt của anot monolit được thể hiện một phần trong các hình vẽ từ Fig.1 đến 4 sau 506 giờ điện phân.

Fig.8 là đồ thị thể hiện điện thế điện phân tự hiệu chỉnh trong thời gian 506 giờ của anot monolit được thể hiện một phần trong các hình vẽ từ Fig.1 đến 4.

Fig.9 là ảnh quan sát bởi SEM điện tử tán xạ ngược của một phần lớp vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế mà anot làm bằng lõi kim loại được phủ vật liệu gốm-kim loại chứa sau khi nung kết.

Fig.10 là ảnh quan sát bởi SEM điện tử tán xạ ngược của cùng một phần lớp của vật liệu gốm-kim loại như thể hiện trong Fig.9 sau 230 giờ điện phân.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong pha oxit của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế, niken có mặt với lượng nhỏ so với các kim loại khác tạo ra pha oxit và cụ thể là so với sắt.

Sắt có thể chỉ là kim loại khác ngoài niken trong pha oxit, trong đó trường hợp tỷ lệ theo khối lượng của sắt trong pha oxit là như sau: $60\% \leq \text{Fe} \leq 78\%$. Do đó, sắt chiếm ưu thế lớn so với niken.

Pha oxit còn có thể chứa thêm ít nhất một kim loại (M) được chọn từ nhôm (Al), coban (Co), crom (Cr), đồng (Cu), mangan (Mn), titan (Ti), ziricon (Zr), thiếc (Sn), vanadi (V), niobi (Nb), tantan (Ta), ytri (Y), hafni (Hf) hoặc hỗn hợp các kim loại này. Các kim loại M này chiếm vị trí của sắt trong cấu trúc của oxit trong pha oxit. Chúng đặc biệt có mặt với lượng nhỏ trong pha oxit so với sắt và thuận lợi là được chọn để cải thiện tính dẫn điện của pha oxit, nung kết vật liệu gốm-kim loại và/hoặc chịu được sự ăn mòn trong bể cryolit.

Pha oxit của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế có thể gồm:

- pha monoxit chứa thành phần $\text{Ni}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}$ với tỷ lệ theo khối lượng như sau:

- $0,3\% \leq \text{Ni} \leq 17\%$,
- $60\% \leq \text{Fe} \leq 78\%$.
- $0 \leq \text{M} \leq 10\%$,

và/hoặc

- pha niken ferit oxit chứa thành phần $\text{Ni}_x\text{M}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ với tỷ lệ theo khối lượng như sau:

- $0,2\% \leq \text{Ni} \leq 13\%$,
- $60\% \leq \text{Fe} \leq 72\%$,
- $0 \leq \text{M} \leq 8\%$.

Làm chỉ dẫn, khoảng tỷ lệ khối lượng của Ni và Fe nêu trên còn có thể được biểu thị khi:

- pha oxit gồm pha monoxit chứa thành phần $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ không chứa kim loại M ($y = 0$) bởi: $0,004 \leq x \leq 0,2$,
- pha oxit gồm pha niken ferit oxit chứa thành phần $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ không chứa kim loại M ($y = 0$) bởi: $0,01 \leq x \leq 0,5$.

Pha niken ferit oxit của vật liệu gốm-kim loại có cấu trúc spinel. Cấu trúc spinel nghĩa là cấu trúc kết tinh với thành phần loại AB_2O_4 trong đó A là cation ở vị trí tứ diện (được bao quanh bởi bốn oxy) và B là hai cation ở vị trí tám mặt (được bao quanh bởi sáu oxy). Loại cấu trúc lập phương dày đặc này là đặc biệt thuận lợi trong các điều kiện ăn mòn trong bể cryolit đối với quá trình sản xuất nhôm.

Trong vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế, pha kim loại và pha oxit thâm vào nhau, nghĩa là mạng lưới được tạo thành bởi pha oxit và pha kim loại trộn lẫn vào nhau và đi qua vật liệu gốm-kim loại liên tục. Điều này có ưu điểm là vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế giữ được độ chống chịu tốt theo thời gian.

Tốt hơn, khi pha oxit của vật liệu gốm-kim loại gồm pha niken ferit oxit, pha niken ferit oxit này chứa thành phần $\text{Ni}_x\text{M}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ với tỷ lệ khối lượng như sau:

- $0,2\% \leq \text{Ni} \leq 10\%$, tốt hơn là $0,2\% \leq \text{Ni} \leq 5\%$
- $63\% \leq \text{Fe} \leq 72\%$, tốt hơn là $68\% \leq \text{Fe} \leq 72\%$
- $0 \leq \text{M} \leq 4\%$, tốt hơn là $0 \leq \text{M} \leq 2\%$.

Làm hướng dẫn, khoảng tỷ lệ khối lượng của Ni và Fe nêu trên có thể vẫn được biểu thị khi pha oxit gồm pha niken ferit oxit chứa thành phần $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ không chứa kim loại M ($y = 0$) bởi: $0,01 \leq x \leq 0,3$, và tốt hơn là từ $0,01 \leq x \leq 0,1$.

Thuận lợi, nếu khi pha oxit của vật liệu gốm-kim loại gồm pha monoxit, pha monoxit này chứa thành phần $\text{Ni}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}$ với tỷ lệ khối lượng như sau:

- $0,3\% \leq \text{Ni} \leq 13\%$, tốt hơn là $0,3\% \leq \text{Ni} \leq 8\%$
- $65\% \leq \text{Fe} \leq 78\%$, tốt hơn là $70\% \leq \text{Fe} \leq 78\%$
- $0 \leq \text{M} \leq 4\%$, tốt hơn là $0 \leq \text{M} \leq 2\%$.

Làm hướng dẫn, khoảng tỷ lệ khối lượng của Ni và Fe nêu trên có thể vẫn được biểu thị khi pha oxit gồm pha monoxit chứa thành phần $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ bởi: $0,004 \leq x \leq 0,16$, và tốt hơn là từ $0,004 \leq x \leq 0,1$.

Theo một phương án, pha kim loại của vật liệu gốm-kim loại còn gồm ít nhất một nguyên tố đất hiếm, tốt hơn là nguyên tố đất hiếm được chọn từ ytri (Y), xeri (Ce), lantan (La) và neodým (Nd).

Nguyên tố đất hiếm có thể lên tới 5% khối lượng của pha kim loại. Cụ thể hơn, tỷ lệ phần trăm của đất hiếm nhỏ hơn hoặc bằng 2%. Sự có mặt của nguyên tố đất hiếm trong pha kim loại làm tăng chất lượng của biên hạt và do đó ngăn sự tạo thành florua hoặc oxyflorua hòa tan mà có thể làm nhiễm bẩn bề cryolit.

Căn cứ vào tỷ lệ cao của pha kim loại trong vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế, tính dẫn điện là gần với tính dẫn điện của kim loại cả về sự thay đổi của nó với nhiệt độ và giá trị đạt tới. Tính dẫn điện ở nhiệt độ trong phòng nằm trong khoảng từ 4000 đến 5000 S/cm, và ở nhiệt độ 1000°C nằm trong khoảng từ 2000 đến 3000 S/cm.

Với thành phần cụ thể của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế nêu trên, vật liệu gốm-kim loại có ưu điểm là lớp bảo vệ và lớp kết dính của niken ferit dày nằm trong khoảng từ 15µm đến 30µm tạo thành bề mặt của vật liệu gốm-kim loại nêu trên, từ khi bắt đầu quá trình điện phân khi vật liệu gốm-kim loại được dùng trong thành phần vật liệu của anot trợ được nhúng trong bể cryolit hoặc trong quá trình xử lý gồm oxy hóa sơ bộ (ví dụ, trong không khí từ 900 đến 1000°C, trong thời gian tốt

hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 10 giờ) anot trơ chứa vật liệu gốm-kim loại được thực hiện trước khi nó được dùng trong quá trình điện phân.

Lớp bảo vệ này có thành phần có xu hướng về phía thành phần $\text{Ni}_{0,9}\text{M}_y\text{Fe}_{2,1-y}\text{O}_4$. Và, trong quá trình điện phân, do sự cân bằng với bể cryolit chứa alumin trên bề mặt của anot, nên lớp bảo vệ pha oxit ban đầu không chứa kim loại M ($y = 0$) có xu hướng về phía thành phần $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_2\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$. Pha niken ferit này ít dẫn điện hơn so với pha oxit của vật liệu gốm-kim loại nhưng ổn định hơn, ít hòa tan trong bể cryolit hơn và do đó vẫn ở lại bề mặt của anot.

Đây là lý do tại sao sáng chế còn đề cập đến vật liệu gốm-kim loại được xử lý thu được sau khi xử lý oxy hóa sơ bộ vật liệu gốm-kim loại như nêu trên. Thuận lợi, nếu việc xử lý oxy hóa sơ bộ được tiến hành trong không khí từ 900°C đến 1000°C trong thời gian từ 2 đến 10 giờ. Chỉ có thực hiện của việc xử lý oxy hóa sơ bộ là tạo thành lớp bảo vệ niken ferit như nêu trên trên bề mặt của vật liệu gốm-kim loại.

Do đó, đối tượng khác của sáng chế là vật liệu gốm-kim loại được xử lý trong đó nó là vật liệu gốm-kim loại như nêu trên và được phủ hoàn toàn hoặc một phần bằng lớp bảo vệ chứa thành phần $\text{Ni}_{0,9}\text{M}_y\text{Fe}_{2,1-y}\text{O}_4$, độ dày của lớp bảo vệ này thuận lợi là nằm trong khoảng từ 15 đến 30 micron.

Do đó, trong ngữ cảnh của sáng chế, "vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế" nghĩa là cả vật liệu gốm-kim loại như nêu trên và vật liệu gốm-kim loại được xử lý mà đã được mô tả, mà khác với vật liệu gốm-kim loại chỉ ở chỗ nó còn gồm lớp bảo vệ niken ferit.

Vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế gồm lượng lớn pha kim loại mà tạo thành nguồn chứa các loại kim loại, cụ thể là niken. Ngoài ra, pha oxit của vật liệu gốm-kim loại là giàu hàm lượng sắt và ít hàm lượng niken.

Đây là lý do tại sao lớp bảo vệ niken ferit trên bề mặt của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế tái tạo phục hồi liên tục trong suốt quá trình điện phân do nguồn cấp niken từ bên trong vật liệu gốm-kim loại và sự hòa tan của niken tương tự này trong pha oxit. Môi trường oxy hóa trên bề mặt của vật liệu gốm-kim loại và giàu

lượng niken xung quanh niken ferit rất giàu lượng sắt hướng đến sự dịch chuyển hệ số tỷ lượng niken ferit hướng đến sự cân bằng trong đó niken ferit có tỷ lệ niken cao hơn, gần với $\text{Ni}_{0,9}\text{M}_y\text{Fe}_{2,1-y}\text{O}_4$.

Mặt khác, pha oxit của vật liệu gốm-kim loại mà có thể là niken ferit oxit và/hoặc monoxit tăng trong các điều kiện oxy hóa (quá trình điện phân và/hoặc xử lý oxy hóa sơ bộ như nêu trên) đối với việc tạo thành lớp bề mặt bảo vệ niken ferit giàu niken mà kết dính, dính và tái tạo liên tục trong quá trình điện phân.

Trong quá trình điện phân, pha oxit của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế mà có hàm lượng niken thấp có xu hướng bị ăn mòn bởi chất điện phân. Đó là lý do tại sao pha oxit với hàm lượng niken thấp này phải tiếp xúc trực tiếp với pha kim loại của vật liệu gốm-kim loại để cho phép cung cấp niken nhanh từ pha kim loại khi pha kim loại này được oxy hóa.

Tỷ lệ cao của pha kim loại trong vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế tạo ra tính dẫn điện rất tốt khi được dùng làm vật liệu anot trợ, dù cho sau khi xử lý oxy hóa sơ bộ như nêu trên hay trực tiếp trong bể cryolit điện phân.

Ngoài ra, hàm lượng cao của pha kim loại trong vật liệu gốm-kim loại duy trì tính dẫn điện khi thành phần của vật liệu gốm-kim loại thay đổi trong quá trình điện phân, vì sự cân bằng của các pha mà nó bao gồm.

Giới hạn trên của hàm lượng pha kim loại của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế được chọn sao cho pha kim loại này không cản trở sự tái tạo phục hồi nhanh từ pha oxit của lớp bảo vệ niken ferit nêu trên; hàm lượng pha kim loại quá cao sẽ dẫn đến khả năng thụ động hóa bởi sự tạo thành niken florua và/hoặc sự hòa tan đồng oxit.

Ngoài ra, giới hạn dưới của hàm lượng pha kim loại của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế được chọn sao cho pha kim loại có mặt theo cách để chiếm thể tích lớn của vật liệu gốm-kim loại này. Pha kim loại là pha thấm mà tiếp xúc trực tiếp với pha oxit để cho phép cấp nhanh niken vào pha oxit này. Pha kim loại cũng là nguồn dự trữ niken quan trọng để đảm bảo sự phục hồi tái tạo của lớp bảo vệ niken ferit trong khoảng thời gian đáng kể, cụ thể là khoảng thời gian tương ứng với

ít nhất là khoảng thời gian sử dụng anot trơ trong bể cryolit trong quá trình điện phân để sản xuất nhôm.

Giới hạn dưới này của hàm lượng pha kim loại trong vật liệu gồm-kim loại được chọn để đảm bảo tính dẫn điện tốt của vật liệu gồm-kim loại theo sáng chế.

Pha kim loại của vật liệu gồm-kim loại theo sáng chế gồm ít nhất một hợp kim niken và đồng. Trong hợp kim này, niken oxit trước đồng và làm giàu pha oxit của vật liệu gồm-kim loại theo sáng chế, cho phép tạo thành lớp bảo vệ niken ferit trên bề mặt anot mà có khả năng chống chịu cao với bể cryolit. Niken còn bảo vệ đồng khỏi oxy hóa.

Việc làm giàu lớp bảo vệ niken ferit bằng niken để bù cho việc thiếu hụt niken của nó sẽ giúp:

- hạn chế sự ô nhiễm bể cryolit và nhôm được tạo ra trong quá trình điện phân với niken mà có thể bị oxy hóa và có thể hòa tan trong bể này khi không có sự tạo thành lớp bảo vệ này, và
- tránh sự thụ động hóa của anot trơ bởi sự tạo thành lớp đặc chắc của NiO không dẫn điện.

Giới hạn dưới của hàm lượng theo khối lượng của niken trong hợp kim đồng và niken được chọn sao cho niken trong pha kim loại của vật liệu gồm-kim loại theo sáng chế có thể oxy hóa trong thời gian dài, nhờ đó đem lại tuổi thọ thích hợp hoàn hảo cho vật liệu gồm-kim loại từ quan điểm công nghiệp, và cụ thể là để dùng trong bể cryolit trong quá trình điện phân để sản xuất nhôm.

Đồng trong pha kim loại, là kim loại quý hơn so với niken, sẽ vẫn còn trong pha kim loại của vật liệu gồm-kim loại trong thời gian dài, nhờ đó tạo thành điều kiện khử mà dẫn điện hoàn hảo để duy trì thành phần này của pha oxit ở mức cân bằng mà đảm bảo sự hài hòa tốt giữa khả năng chống chịu với bể cryolit và tính dẫn điện của vật liệu gồm-kim loại theo sáng chế.

Lượng đồng trong pha kim loại của vật liệu gồm-kim loại theo sáng chế được chọn sao cho đồng có mặt trong suốt quá trình điện phân, nhưng với lượng đủ nhỏ

để ngăn sự nóng chảy của pha kim loại trong quá trình tạo ra vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế khi nó được sản xuất bởi kỹ thuật luyện kim bột.

Theo một phương án, sắt có thể có mặt trong thành phần của hợp kim đồng và niken trong pha kim loại của vật liệu gốm-kim loại trước khi sử dụng nó làm vật liệu anot trơ trong quá trình điện phân.

Hàm lượng theo khối lượng của sắt trong pha kim loại của vật liệu gốm-kim loại nên thấp, tức là nhỏ hơn 20% và thuận lợi là nằm trong khoảng từ 2 đến 15%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 4 đến 10%.

Hàm lượng sắt thấp trong pha kim loại có thể do sự cân bằng pha của vật liệu gốm-kim loại trong quá trình sản xuất, và cụ thể hơn là trong quá trình nung kết vật liệu gốm-kim loại.

Hàm lượng sắt được giữ thấp, và có thể là bằng không, trong pha kim loại, vì sắt này ở dạng kim loại trong vật liệu gốm-kim loại có xu hướng oxy hóa nhanh và sau đó hòa tan nhanh trong bể cryolit, dẫn đến tạp chất trong bể và nhôm được tạo thành, cùng với tình trạng rỗ của vật liệu gốm-kim loại này.

Công bố viện dẫn, "Inert anode for aluminium electrolysis", xuất bản lần thứ nhất, 2007, bởi Ioan Galasiu, Rodica Galasiu và Jomar Thonstad, chỉ ra ở trang 447 rằng anot trơ dựa trên niken ferit, nên chứa lượng dư NiO do độ tan của Fe_2O_3 lớn hơn so với độ tan của NiO. Hoàn toàn ngược nhiên và thuận lợi, vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế đi ngược lại thông tin đề xuất lượng dư NiO làm hạn chế độ tan của sắt trong bể cryolit đối với anot như vậy. Trái lại, thành phần của vật liệu gốm-kim loại chứa lượng dư sắt trong pha oxit và đã quan sát thấy trong quá trình điện phân rằng pha sắt oxit không làm ô nhiễm bể để làm cho việc sử dụng vật liệu gốm-kim loại để điện phân không thích hợp.

Giới hạn trên của hàm lượng theo khối lượng sắt trong lớp oxit được chọn để tạo thành sắt và niken oxit làm tiền chất của lớp bảo vệ niken ferit và tránh làm cho pha này của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế hòa tan trực tiếp trong bể cryolit. Trong quá trình điện phân và trên bề mặt của anot trơ, sắt có thể làm tăng sự tạo thành Fe_2O_3 hoặc sắt aluminat hoặc sắt florua mà hòa tan trong bể cryolit.

Pha oxit của vật liệu gốm-kim loại sẽ làm giảm sắt ít trong quá trình điện phân. Tuy nhiên, thực tế là pha kim loại của vật liệu gốm-kim loại chiếm ưu thế trong vật liệu này nghĩa là tổng lượng trong pha sắt oxit là thấp, sao cho sự giảm sắt trong vật liệu gốm-kim loại ở dạng toàn bộ không gây bất lợi cho độ tinh khiết của bể cryolit và nhôm được tạo thành.

Niken trong pha oxit của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế góp phần vào sự cân bằng điện tử trong pha oxit này. Trong pha oxit, hàm lượng theo khối lượng của niken tốt hơn là được chọn sao cho nó là tối thiểu so với hàm lượng theo khối lượng của sắt để giảm sự nhiễm bẩn niken trong nhôm được tạo ra trong quá trình điện phân vì sự hòa tan chắc chắn xảy ra của pha oxit nêu trên, phía sau lớp bảo vệ niken ferit. Khi pha oxit là pha monoxit, tỷ lệ của hàm lượng theo khối lượng của niken so với sắt có thể ở trong khoảng sau: $0,004 \leq \text{Ni/Fe} \leq 0,26$, và khi pha oxit là pha niken ferit oxit, tỷ lệ của hàm lượng theo khối lượng của niken so với sắt có thể ở trong khoảng sau: $0,004 \leq \text{Ni/Fe} \leq 0,21$.

Ngoài ra, trong quá trình điện phân, niken từ quá trình oxy hóa pha kim loại của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế sẽ được hòa tan trong pha oxit, do dưới hệ số tỷ lệ niken (nói cách khác là hàm lượng niken của nó thấp) trong pha oxit này của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế. Trong quá trình điện phân, thành phần của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế thay đổi hướng đến sự cân bằng pha. Nói cách khác, dưới hệ số tỷ lệ niken trong pha oxit của vật liệu gốm-kim loại đã được chọn để làm cho niken trong pha kim loại dịch chuyển sang pha oxit trong điều kiện oxy hóa.

Vật liệu thô được dùng và thành phần kết hợp của các pha khác nhau của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế có thể được tính toán bằng cách sử dụng phần mềm nhiệt động lực và được kiểm chứng thực nghiệm bằng các phép đo bằng cách sử dụng vi đầu dò điện tử hoặc bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (Energy Dispersive X-ray spectrometry: EDX) trên các phần được đánh bóng được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử quét (scanning electron microscope: SEM).

Vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế có thể được sử dụng:

1) làm vật liệu monolit của điện cực, tốt hơn là anot trơ; vật liệu monolit này có thể đã được xử lý trước khi nhúng nó trong bể cryolit để xử lý oxy hóa sơ bộ (ví dụ, nằm trong khoảng từ 900°C đến 1000°C trong không khí trong thời gian nằm trong khoảng từ 2 đến 10 giờ),

2) làm vật liệu phủ, ví dụ, với độ dày nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20 mm, trên chất nền kim loại (tức là lõi kim loại), để thu được điện cực, tốt hơn là từ anot trơ,

3) làm vật liệu cho một hoặc nhiều lớp trung gian giữa chất nền kim loại và lớp phủ vật liệu gốm-kim loại giàu oxit, tức là có phần trăm khối lượng của pha oxit lớn hơn so với phần trăm theo khối lượng của pha oxit trong vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế, hoặc oxit tinh khiết, cùng nhau tạo thành điện cực, tốt hơn là anot trơ.

Khi vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế được dùng làm lớp trung gian của vật liệu, nó tạo ra gradient hóa học, cho phép điều tiết sự giãn nở của các vật liệu khác nhau của điện cực.

Do đó, sáng chế còn đề cập đến điện cực monolit, tốt hơn là từ anot, được làm từ vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế như nêu trên.

Sáng chế còn đề cập đến điện cực, tốt hơn là từ anot, gồm lõi kim loại được phủ hoàn toàn hoặc một phần bằng ít nhất một lớp vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế như nêu trên.

Theo một phương án của điện cực, lớp vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế được phủ bằng lớp phủ vật liệu gốm-kim loại giàu oxit hoặc bằng oxit tinh khiết. Sau đó, lớp vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế là lớp trung gian như nêu trên. Theo cách này, sáng chế đề cập đến điện cực mà trong đó lớp vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế là lớp trung gian được bố trí giữa lõi kim loại và lớp vật liệu gốm-kim loại giàu oxit hoặc oxit tinh khiết, mà còn bao gồm điện cực này.

Theo các phương án này của điện cực theo sáng chế mà gồm lõi kim loại, lõi kim loại tốt hơn là gồm ít nhất một hợp kim niken (Ni) và sắt (Fe), tỷ lệ theo khối lượng của Ni và Fe là như sau:

- $40\% \leq \text{Ni} \leq 85\%$, tốt hơn là $55\% \leq \text{Ni} \leq 80\%$,
- $15\% \leq \text{Fe} \leq 60\%$, tốt hơn là $20\% \leq \text{Fe} \leq 45\%$.

Lõi kim loại của vật liệu điện cực còn có thể bao gồm đồng (Cu) với tỷ lệ theo khối lượng như sau $5\% \leq \text{Cu} \leq 40\%$.

Thuận lợi, nếu tỷ lệ theo khối lượng của lõi kim loại là:

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

Lõi kim loại của vật liệu điện cực còn có thể gồm ít nhất một kim loại A được chọn từ nhôm (Al), coban (Co), crom (Cr), mangan (Mn), molypden (Mo), titan (Ti), zircon (Zr), thiếc (Sn), vanadi (V), niobi (Nb), tantan (Ta) và hafini (Hf) hoặc kết hợp của các kim loại này, tỷ lệ theo khối lượng của kim loại A trong lõi kim loại là như sau: $0,5\% \leq A \leq 30\%$.

Thuận lợi, nếu tỷ lệ theo khối lượng của lõi kim loại là:

- $40\% \leq \text{Ni} \leq 80\%$;
- $15\% \leq \text{Fe} \leq 40\%$;
- $0\% \leq \text{Cu} \leq 20\%$.
- $0,5\% \leq A \leq 15\%$.

Theo một phương án, pha kim loại của vật liệu gồm-kim loại còn gồm ít nhất một nguyên tố đất hiếm, tốt hơn là nguyên tố đất hiếm được chọn từ ytri (Y), xeri (Ce), lantan (La) và neodým (Nd).

Nguyên tố đất hiếm chiếm 5% khối lượng của lõi kim loại của điện cực.

Điện cực theo sáng chế mà chứa vật liệu gồm-kim loại và lõi kim loại như nêu trên có các ưu điểm sau:

- Vì thành phần của lõi kim loại như nêu trên, lõi kim loại tạo ra điện cực có tính dẫn điện tốt và độ ổn định cơ học tốt.

- Phần trăm theo khối lượng của sắt nằm trong khoảng từ 15% đến 60% mà chứa lõi kim loại là đặc biệt thích hợp cho lõi kim loại để có thể cung cấp vật liệu gốm-kim loại với sắt. Trong quá trình điện phân, sắt hao hụt từ vật liệu gốm-kim loại có thể được bù vì một phần sắt sẽ dịch chuyển từ lõi kim loại vào vật liệu gốm-kim loại (do hiện tượng oxy hóa), cụ thể là thông qua sự thiếu hụt cation trong cấu trúc của oxit mà vật liệu gốm-kim loại chứa.

- Trong lõi kim loại, niken tạo ra sự khúc xạ đối với hợp kim Ni-Fe (cụ thể là duy trì nhiệt độ cơ học) và khả năng chịu oxy hóa của nó.

- Thành phần của lõi kim loại được chọn sao cho tránh được sự phá hỏng lõi kim loại bởi quá trình oxy hóa và/hoặc flo hóa.

- Lõi kim loại có ưu điểm là duy trì tại chỗ điện thế khử mà cân bằng điện thế oxy hóa của vật liệu gốm-kim loại ở phía bề cryolit, điện thế oxy hóa này được liên kết với phản ứng điện phân trong bể cryolit trong đó điện cực được nhúng theo sáng chế.

Tốt hơn, nếu điện cực nêu trên là anot.

Sáng chế còn đề cập đến pin điện phân chứa ít nhất một điện cực như nêu trên.

Sáng chế còn đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu gốm-kim loại như nêu trên gồm phương pháp luyện kim bột hoặc kỹ thuật phun nhiệt, phương pháp sản xuất này là trong đó nó sử dụng ít nhất:

- sắt ở dạng kim loại hoặc ở dạng hợp kim, và tùy ý là đồng và niken ở dạng kim loại hoặc ở dạng hợp kim,

- oxit được chọn từ niken ferit oxit $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, NiO , Fe_2O_3 , CuO , Cu_2O , CuFeO_2 , spinel thuộc loại $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ with $0 < x \leq 1$

làm vật liệu thô.

Theo một phương án của quy trình sản xuất, tỷ lệ lớn của đồng được cung cấp ở dạng oxit để cho phép phản ứng khử đồng oxit thành đồng kim loại. Thuận lợi, nếu sắt được cung cấp ở dạng kim loại với lượng đủ để cho phép khử hoàn toàn

đồng oxit thành đồng kim loại. Phản ứng khử đồng oxit rắn-rắn bởi sắt là nguồn gốc cấu trúc của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế gồm hai mạng lưới bện vào nhau (hoặc nói cách khác là hai pha thấm vào nhau) và thu được sắt oxit và pha niken giàu sắt và ít niken.

Đầu vào oxy cho pha oxit thông qua đồng oxit được ưu tiên cho đầu vào trực tiếp thông qua sắt oxit do cấu tạo không gian của pha oxit và pha kim loại do phản ứng khử.

Thuận lợi, nếu từ 30% đến 100% đồng được cung cấp ở dạng đồng oxit, như CuO , Cu_2O , $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ với $0 < x \leq 1$, CuFeO_2 . Tốt hơn là nhiều hơn 50% đồng, và thậm chí tốt hơn là nhiều hơn 80% đồng, được cung cấp ở dạng đồng oxit.

Thuận lợi, nếu 30% đến 100% sắt được cung cấp ở dạng sắt kim loại. Tốt hơn là nhiều hơn 50% sắt, và thậm chí tốt hơn là nhiều hơn 80% sắt, được cung cấp ở dạng sắt kim loại.

Theo cách này, vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế có thể ví dụ được tạo ra bằng cách sử dụng quy trình luyện kim bột.

Trong trường hợp sản xuất bằng luyện kim bột, phản ứng khử đồng oxit rắn-rắn bởi sắt xảy ra trong quá trình nung vật liệu sau khi trộn và nén vật liệu thô.

Phương pháp sản xuất này đặc biệt thuận lợi khi vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế được dùng làm vật liệu monolit cho anốt trơ để điện phân.

Phương pháp sản xuất vật liệu gốm-kim loại khác cũng có thể được dự định, ví dụ, khi vật liệu gốm-kim loại được dự định để dùng làm lớp phủ trên chất nền kim loại hoặc tùy thuộc vào hình dạng của anốt trơ mong muốn thu được, cũng như số lớp, thành phần và độ dày của chúng. Các phương pháp này có thể được sử dụng riêng biệt hoặc kết hợp.

Ví dụ, lõi kim loại của anốt trơ có thể được sản xuất bằng cách sử dụng phương pháp được chọn từ ép khuôn, đúc, (tốt hơn là đúc chính xác hoặc đúc trong khuôn cát), hoặc kỹ thuật gia công nóng như cán, đúc ép hoặc bằng luyện kim bột.

Sau đó, (các) lớp vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế có thể được dùng cho lõi kim loại bằng cách sử dụng phương pháp được chọn từ:

- phương pháp phun, ví dụ:
 - phun plasma,
 - phun khung siêu âm (nhiên liệu-oxy vận tốc cao (High Velocity Oxygen-Fuel: HVOF)
 - phun khung siêu âm (nhiên liệu-oxy vận tốc cao áp suất cao (High-Pressure High Velocity Oxygen-Fuel: HPVOF),
 - phun khung siêu âm (nhiên liệu-khí vận tốc cao (High Velocity Air-Fuel: HVOF),
 - súng nổ,
 - phun lạnh,
- phương pháp gắn các lớp bằng luyện kim bột như nung kết tự nhiên và ép đẳng tĩnh nóng.

Theo một phương án trong đó lõi kim loại đã được tạo ra trước đó, thuận lợi nếu bề mặt của lõi kim loại được xử lý sơ bộ để loại bỏ các tạp chất trong khi đúc và để cải thiện độ kết dính của lớp vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế.

Theo một phương án, anot trơ còn có thể gồm một hoặc nhiều lớp trung gian được làm từ vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế được bố trí giữa lõi kim loại và lớp vật liệu gốm-kim loại giàu oxit, hoặc oxit tinh khiết.

Lớp trung gian được tạo thành từ vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế giúp điều chỉnh ứng suất cơ học do sự khác biệt về hệ số giãn nở nhiệt của lõi kim loại và lớp vật liệu gốm-kim loại giàu oxit, hoặc oxit tinh khiết.

Độ dày của lớp trung gian có thể nằm trong khoảng từ một trăm micron đến vài milimét.

Anot trơ có thể được sản xuất bằng cách cùng nung kết, sản xuất bổ sung hoặc bằng cách sử dụng quy trình laze (ví dụ, hàn laze hoặc nung kết laze).

Sau khi sản xuất, lõi kim loại của anot được phủ đều bằng ít nhất một lớp đặc và kết dính của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế.

Khi vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế được dùng làm vật liệu anot monolit, hoặc được phủ trên lõi kim loại để thu được anot, việc xử lý oxy hóa sơ bộ có thể được thực hiện sao cho xuất hiện anot trơ trên bề mặt của vật liệu gốm-kim loại, lớp bảo vệ của niken ferit dày đặc, giàu niken như nêu trên mà chỉ hòa tan không đáng kể trong bể cryolit điện phân.

Như đã được giải thích, không có quá trình xử lý oxy hóa sơ bộ bất kỳ, lớp bảo vệ sẽ được tạo ra trực tiếp trong quá trình đưa vật liệu anot vào bể cryolit và bắt đầu điện phân, mà tạo ra các điều kiện thuận lợi để oxy hóa bề mặt của vật liệu anot.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế được sản xuất bằng cách trộn các bột với tỷ lệ theo khối lượng như sau:

- 12% NiFe_2O_4 ;
- 3% Cu;
- 32% CuO;
- 5% Ni;
- 48% hợp kim Ni-Fe (hàm lượng theo khối lượng niken và sắt trong hợp kim này là 50%).

Sau đó, tiến hành nung kết trong argon ở 1250°C để thu được anot monolit chứa vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế.

Cuối cùng, anot monolit thu được được xử lý oxy hóa sơ bộ trong không khí ở 930°C trong 9 giờ.

Đối với tất cả các thử nghiệm được thực hiện trên anot này, các điều kiện điện phân là như sau: bể cryolit với tỷ lệ cryolit ban đầu là 2,2 và chứa theo phần trăm khối lượng 5% CaF_2 , và 7,5% alumin. Tỷ lệ cryolit là tỷ lệ tính theo phần trăm mol của NaF trên AlF_3 .

Nhiệt độ bể được giữ ở 960°C với dòng điện từ $0,6 \text{ A/cm}^2$ đến $0,8 \text{ A/cm}^2$. Điện thế điện phân ổn định với độ lệch chuẩn khoảng $0,25\text{V}$ bao gồm những thay đổi trong lớp kim loại trong suốt quá trình kiểm tra.

Quan sát các phần của anot sau khi điện phân, phủ và cắt cho thấy bên trong của anot này về cơ bản không bị thay đổi, sau 96 giờ, 211 giờ và 506 giờ điện phân.

Các quan sát này chứng minh tính năng hoàn hảo của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế khi được dùng làm anot trơ trong quá trình điện phân, trong khoảng thời gian khá dài (tới 506 giờ). Các thử nghiệm này đã chứng minh giá trị của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế từ quan điểm công nghiệp.

Fig.1 là ảnh quan sát bởi SEM điện tử tán xạ ngược của phần ở lõi của anot monolit làm bằng vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế mà thu được từ hỗn hợp bột và nung kết nêu trên và sau khi xử lý oxy hóa sơ bộ.

Fig.2 là ảnh quan sát bởi SEM điện tử tán xạ ngược của phần trên bề mặt của anot monolit được thể hiện một phần trong Fig.1.

Trong các ảnh trong các hình vẽ từ Fig.1 và 2, các pha khác nhau với sự có mặt của vật liệu gốm-kim loại có thể được thấy:

- pha kim loại 1 của hợp kim niken và đồng (vùng màu trắng),
- pha 2 của niken ferit oxit $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (vùng màu xám đậm),
- trạng thái rỗ 3 (các chấm đen),

Ngoài ra, ảnh trong Fig.2 thể hiện:

- pha monoxit 5 của $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ (vùng màu xám nhạt),
- pha niken ferit 4 chứa thành phần $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ ở bề mặt của vật liệu gốm-kim loại (vùng xám đậm) tương ứng với lớp bảo vệ nêu trên,
- pha oxit giàu đồng 6.

Như nêu trên, lớp niken ferit mà tạo ra trên bề mặt của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế là đặc biệt thuận lợi vì nó bám và dính, góp phần vào tính năng hoàn hảo của vật liệu gốm-kim loại, ngay cả trong các điều kiện xâm thực được thấy trong bể cryolit được dùng trong quá trình điện phân để sản xuất nhôm.

Ngoài ra, lớp niken ferit sẽ được tái tạo phục hồi liên tục trong quá trình điện phân, như thể hiện trong các ảnh trong các Fig.3 và 4, đây là các ảnh quan sát được bằng SEM điện tử tán xạ ngược của phần anot monolit được thể hiện một phần trong các ảnh trong các Fig.1 và 2, sau khi điện phân lần lượt 96 giờ và 506 giờ.

Trong các Fig.3 và 4, lớp bảo vệ niken ferit bám dính vào mặt ngoài của anot có thể được tạo ra. Độ dày của lớp bảo vệ này nằm trong khoảng từ 20 đến 30 μm . Do đó, sau 96 giờ và thậm chí 506 giờ điện phân, lớp bảo vệ niken ferit vẫn có mặt trên bề mặt của anot với độ dày gần như đồng nhất.

Fig.5 là đồ thị thể hiện độ dày bên trong bị ảnh hưởng của anot monolit được thể hiện một phần trong các hình vẽ từ Fig.1 đến 4 trong thời gian 506 giờ điện phân.

"Độ dày bên trong bị ảnh hưởng" nghĩa là độ dày trong đó thành phần của vật liệu là khác với thành phần ở lõi của anot, lõi của anot tương ứng với thành phần ban đầu của vật liệu gốm-kim loại trước khi điện phân.

Dựa và đồ thị trong Fig.5, lưu ý rằng độ dày bên trong bị ảnh hưởng thay đổi tuyến tính và chỉ hơi thay đổi với tỷ lệ 12 μm /giờ trong thời gian 506 giờ điện phân. Đồ thị này phản ánh độ ổn định hoàn hảo của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế mà chịu được các điều kiện xâm thực được thấy trong bể cryolit trong quá trình điện phân. Mức độ mòn vật liệu anot là rất thấp, nhỏ hơn 0,2 mm sau 506 giờ điện phân.

Fig.6 là đồ thị thể hiện, sau 211 giờ điện phân, hàm lượng niken được biểu thị về hàm lượng x của pha niken ferit oxit chứa thành phần $\text{Ni}_x\text{Al}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ và monoxit chứa thành phần $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$, và hàm lượng theo khối lượng của niken trong pha kim loại, là hàm của khoảng cách từ bề mặt của anot monolit được thể hiện một phần trong các hình vẽ từ Fig.1 đến 4.

Fig.7 là đồ thị thể hiện, sau 506 giờ điện phân, hàm lượng niken được biểu thị về hàm lượng x của pha niken ferit oxit chứa thành phần $\text{Ni}_x\text{Al}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ và monoxit chứa thành phần $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$, và hàm lượng theo khối lượng của niken trong pha kim loại, là hàm của khoảng cách từ bề mặt của anot monolit được thể hiện một phần trong các hình vẽ từ Fig.1 đến 4.

Dựa vào các đồ thị trong các hình vẽ từ Fig.6 và 7 lưu ý rằng profin của lượng niken trong pha oxit và trong pha kim loại là giống nhau nhưng sự dịch chuyển hướng về lõi của anot. Do đó, có sự dịch chuyển một lượng niken nhất định từ pha kim loại vào pha oxit, tất cả sâu hơn từ bề mặt của anot khi thời gian điện phân tăng.

Thành phần của lõi anot vẫn không thay đổi. Sự thay đổi mặt trước của vật liệu gốm-kim loại có xu hướng dịch chuyển chậm từ bề mặt của lõi anot và trạng thái thành phần ổn định tạo ra trên bề mặt của anot.

Hai đồ thị trong các Fig.6 và 7 cho thấy anot làm bằng vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế vẫn ổn định trong quá trình điện phân và do đó hoàn toàn thích hợp cho ứng dụng công nghiệp.

Như được thể hiện trên đồ thị trong Fig.7, thành phần của pha oxit ổn định trên bề mặt của anot với hàm lượng niken cao hơn, cụ thể là pha niken ferit $Ni_xAl_yFe_{3-x-y}O_4$ với x gần bằng 0,9, làm cho lớp này chịu được sự ăn mòn bởi bể cryolit hơn. Pha niken kim loại đi vào niken ferit, hoặc pha monoxit. Niken chỉ hòa tan không đáng kể trong bể cryolit, điều này xác nhận đồ thị trong các Fig.6 và 7.

Fig.8 là đồ thị thể hiện điện thế điện phân tự hiệu chỉnh trong thời gian 506 giờ của anot monolit được thể hiện một phần trong các hình vẽ từ Fig.1 đến 4. Có thể thấy rằng trạng thái của anot là ổn định. Sự dịch chuyển mặt trước thay đổi không ảnh hưởng đến điện thế điện phân, cụ thể là vì lượng lớn của pha kim loại trong vật liệu gốm-kim loại vẫn giữ tính dẫn điện cao.

Fig.9 là ảnh quan sát bởi SEM điện tử tán xạ ngược từ bề mặt chung giữa lõi kim loại chứa thành phần $Ni_{65}Fe_{25}Cu_{10}$ và vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế của anot không thu được sau khi nung kết ở $1200^{\circ}C$. Vật liệu gốm-kim loại gồm 68% niken ferit oxit chứa thành phần $Ni_{0,04}Fe_{2,96}O_4$ và 32% kim loại chứa 50% Ni, 40% Cu và 10% Fe.

Fig.10 là ảnh quan sát bởi SEM điện tử tán xạ ngược của bề mặt chung như thể hiện trong Fig.9 sau 230 giờ điện phân.

Trong các Fig.9 và 10, pha 7 của lõi kim loại có thể được tạo ra.

Bằng cách so sánh hai ảnh trong các Fig.9 và 10, lưu ý rằng bề mặt chung giữa lõi kim loại và vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế của anot là rất giống nhau và do đó vẫn giữ ổn định sau 230 giờ điện phân. Bề mặt chung này bám dính và không có sự thấm của bề sau 230 giờ điện phân. Điều này chứng minh độ ổn định trong quá trình điện phân của anot làm bằng lõi kim loại có phủ vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế.

Ngoài ra, không có flo được nhận thấy ở bề mặt chung. Điều này nghĩa là anot không bị tấn công bởi sự ăn mòn sau 230 giờ điện phân.

Các kết quả thử nghiệm này còn chứng minh giá trị theo quan điểm công nghiệp của vật liệu gốm-kim loại theo sáng chế khi được dùng làm lớp phủ cho lõi kim loại của điện cực, và cụ thể là anot. Phương án này đặc biệt thuận lợi để làm tăng tuổi thọ của anot vì sự phục hồi tái tạo của vật liệu gốm-kim loại bằng cách dịch chuyển sắt từ lõi kim loại sang vật liệu gốm-kim loại.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật liệu gốm-kim loại chứa ít nhất, theo phần trăm khối lượng:

- từ 50% đến 90%, tốt hơn là từ 60% đến 80%, pha kim loại (1) chứa ít nhất một hợp kim đồng (Cu) và niken (Ni), hợp kim này chứa, theo phần trăm khối lượng:

- từ 35% đến 75%, tốt hơn là từ 40% đến 60%, tốt hơn là từ 45% đến 55% niken,
- từ 25% đến 65%, tốt hơn là từ 40% đến 55%, tốt hơn là từ 45% đến 55% đồng,

- từ 10% đến 50%, tốt hơn là từ 20% đến 40%, pha oxit (2, 5) chứa:

+ pha monoxit (5) chứa thành phần $Ni_xM_yFe_{1-x-y}O$ với tỷ lệ theo khối lượng như sau:

- $0,3\% \leq Ni \leq 17\%$,
- $60\% \leq Fe \leq 78\%$,
- $0 \leq M \leq 10\%$,

và/hoặc

+ pha niken ferit oxit (2) chứa thành phần $Ni_xM_yFe_{3-x-y}O_4$ với tỷ lệ theo khối lượng như sau:

- $0,2\% \leq Ni \leq 13\%$,
- $60\% \leq Fe \leq 72\%$,
- $0 \leq M \leq 8\%$,

M là kim loại được chọn từ nhôm (Al), coban (Co), crom (Cr), đồng (Cu), mangan (Mn), titan (Ti), zircon (Zr), thiếc (Sn), vanadi (V), niobi (Nb), tantan (Ta), ytri (Y), hafni (Hf) hoặc kết hợp của các kim loại này.

2. Vật liệu gốm-kim loại theo điểm 1, trong đó hợp kim đồng (Cu) và niken (Ni) chứa sắt (Fe), phần trăm theo khối lượng của sắt trong hợp kim này không vượt quá

20%, tốt hơn là phần trăm theo khối lượng của sắt nằm trong khoảng từ 2% và 15%, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 4% và 10%.

3. Vật liệu gốm-kim loại theo điểm 1 hoặc 2, trong đó khi pha oxit gồm pha niken ferit oxit (2), pha niken oxit ferit (2) chứa thành phần $\text{Ni}_x\text{M}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ với tỷ lệ theo khối lượng như sau:

$$* 0,2\% \leq \text{Ni} \leq 10\%, \text{ tốt hơn là } 0,2\% \leq \text{Ni} \leq 5\%,$$

$$* 63\% \leq \text{Fe} \leq 72\%, \text{ tốt hơn là } 68\% \leq \text{Fe} \leq 72\%,$$

$$* 0 \leq \text{M} \leq 4\%, \text{ tốt hơn là } 0 \leq \text{M} \leq 2\%.$$

4. Vật liệu gốm-kim loại theo điểm 1 hoặc 2, trong đó khi pha oxit của vật liệu gốm kim loại gồm pha monoxit (5), pha monoxit (5) chứa thành phần $\text{Ni}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}$ với tỷ lệ theo khối lượng như sau:

$$* 0,3\% \leq \text{Ni} \leq 13\%, \text{ tốt hơn là } 0,3\% \leq \text{Ni} \leq 8\%,$$

$$* 65\% \leq \text{Fe} \leq 78\%, \text{ tốt hơn là } 70\% \leq \text{Fe} \leq 78\%,$$

$$* 0 \leq \text{M} \leq 4\%, \text{ tốt hơn là } 0 \leq \text{M} \leq 2\%.$$

5. Vật liệu gốm-kim loại theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó pha kim loại (1) còn gồm ít nhất một nguyên tố đất hiếm được chọn từ ytri (Y), xeri (Ce), lantan (La) và neodým (Nd).

6. Vật liệu gốm-kim loại được xử lý chứa vật liệu gốm-kim loại theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 5 mà được phủ hoàn toàn hoặc một phần bằng lớp bảo vệ (4) chứa thành phần $\text{Ni}_{0,9}\text{M}_y\text{Fe}_{2,1-y}\text{O}_4$ thu được sau khi xử lý oxy hóa sơ bộ vật liệu gốm-kim loại theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 5.

7. Vật liệu gốm-kim loại được xử lý theo điểm 6, trong đó việc xử lý oxy hóa sơ bộ được tiến hành trong không khí ở nhiệt độ từ 900°C đến 1000°C trong thời gian từ 2 giờ đến 10 giờ.

8. Vật liệu gốm-kim loại được xử lý theo điểm 6 hoặc 7, trong đó độ dày của lớp bảo vệ (4) nằm trong khoảng từ 15µm đến 30µm.

9. Điện cực gồm lõi kim loại được phủ toàn bộ hoặc một phần bằng ít nhất một lớp:
- vật liệu gốm-kim loại theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, hoặc
 - vật liệu gốm-kim loại được xử lý theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 8.
10. Điện cực theo điểm 9, trong đó lõi kim loại gồm ít nhất một hợp kim niken (Ni) và sắt (Fe), tỷ lệ theo khối lượng của Ni và Fe là như sau:
- * $40\% \leq \text{Ni} \leq 85\%$, tốt hơn là $55\% \leq \text{Ni} \leq 80\%$,
 - * $15\% \leq \text{Fe} \leq 60\%$, tốt hơn là $20\% \leq \text{Fe} \leq 45\%$.
11. Điện cực theo điểm 10, trong đó lõi kim loại còn gồm đồng (Cu) với tỷ lệ theo khối lượng như sau: $5\% \leq \text{Cu} \leq 40\%$.
12. Điện cực theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 11, trong đó lõi kim loại của vật liệu điện cực gồm ít nhất một kim loại A được chọn từ nhôm (Al), coban (Co), crom (Cr), mangan (Mn), molybden (Mo), titan (Ti), ziricon (Zr), thiếc (Sn), vanadi (V), niobi (Nb), tantan (Ta) và hafni (Hf) hoặc kết hợp của các kim loại này, tỷ lệ theo khối lượng của kim loại A trong lõi kim loại là như sau: $0,5\% \leq A \leq 30\%$.
13. Điện cực theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 12, trong đó lõi kim loại còn gồm ít nhất một nguyên tố đất hiếm được chọn từ ytri (Y), xeri (Ce), lantan (La) và neodým (Nd).
14. Điện cực theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 13, trong đó lớp vật liệu gốm-kim loại theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5 hoặc lớp vật liệu gốm-kim loại được xử lý theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 8 là lớp trung gian được bố trí giữa lõi kim loại và lớp vật liệu gốm-kim loại giàu oxit hoặc oxit tinh khiết chứa trong điện cực này.
15. Phương pháp sản xuất vật liệu gốm-kim loại theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5 bao gồm quá trình luyện kim bột hoặc kỹ thuật phun nhiệt, trong đó phương pháp sản xuất này sử dụng ít nhất:

- sắt ở dạng kim loại hoặc ở dạng hợp kim, và tùy ý đồng và niken ở dạng kim loại hoặc ở dạng hợp kim, và

- oxit được chọn từ các niken ferit oxit $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, NiO , Fe_2O_3 , CuO , Cu_2O , CuFeO_2 , spinel thuộc loại $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ với $0 < x \leq 1$,

làm vật liệu thô.

16. Phương pháp sản xuất theo điểm 15, trong đó đồng được cung cấp ở dạng oxit với lượng nằm trong khoảng từ 30% đến 100%.

17. Phương pháp sản xuất theo điểm 15 hoặc 16, trong đó sắt được cung cấp ở dạng sắt kim loại với lượng nằm trong khoảng từ 30% và 100%.

1/5

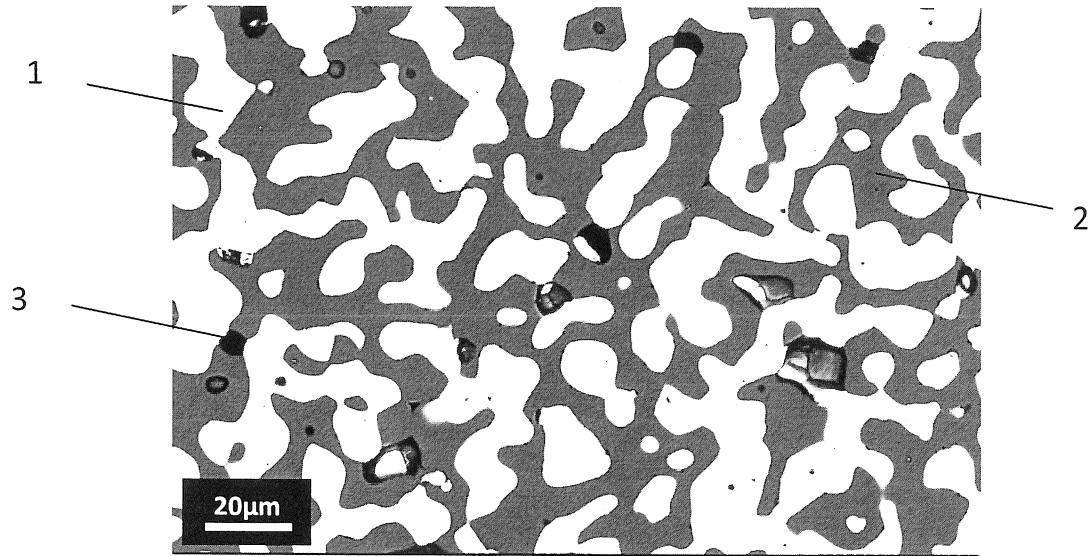


FIG. 1

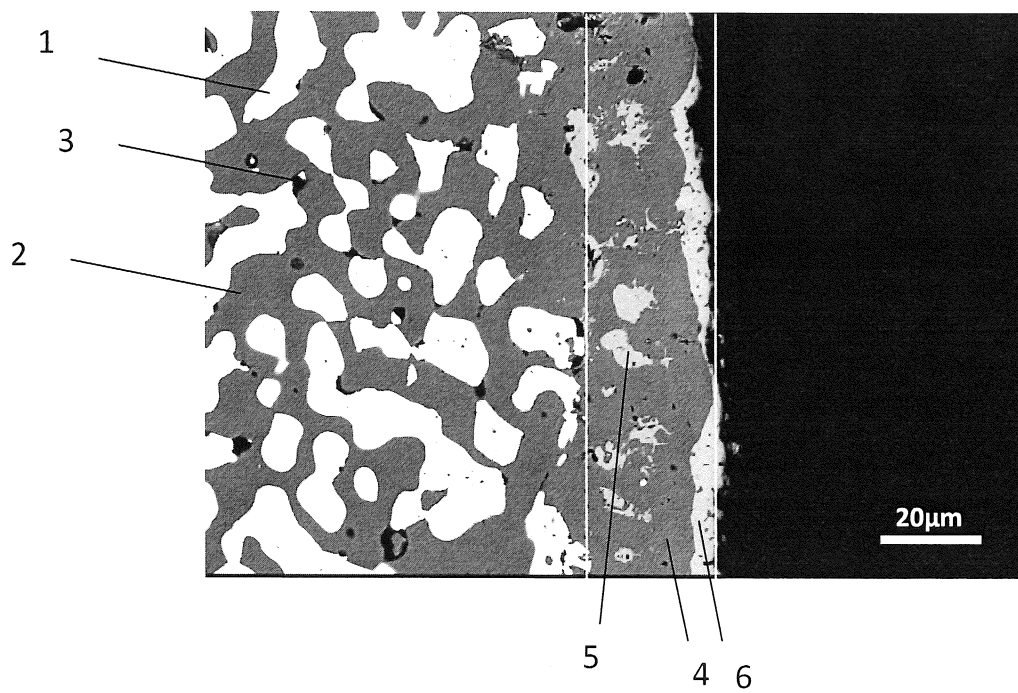


FIG. 2

2/5

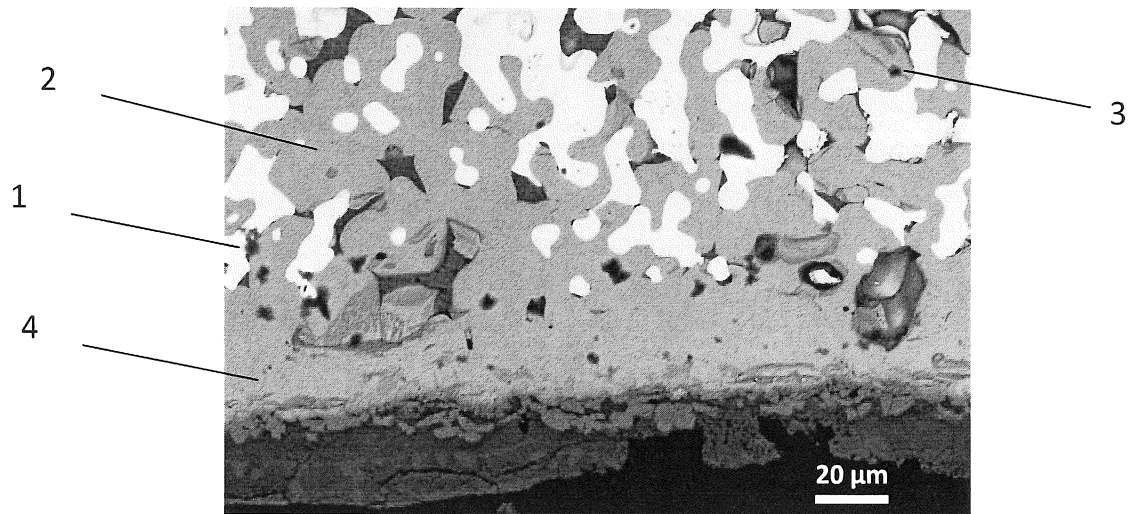


FIG.3

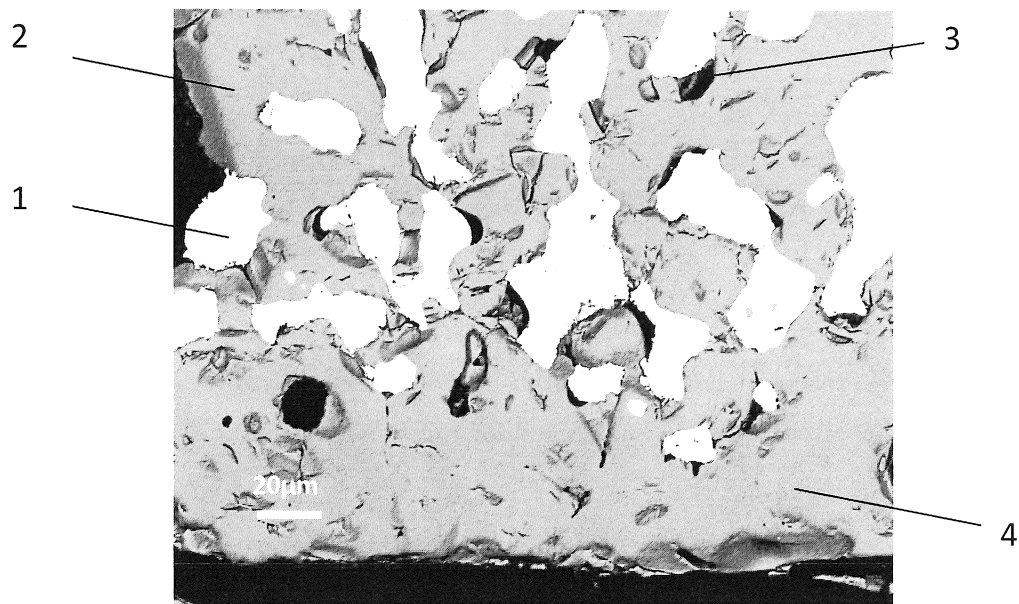


FIG. 4

3/5

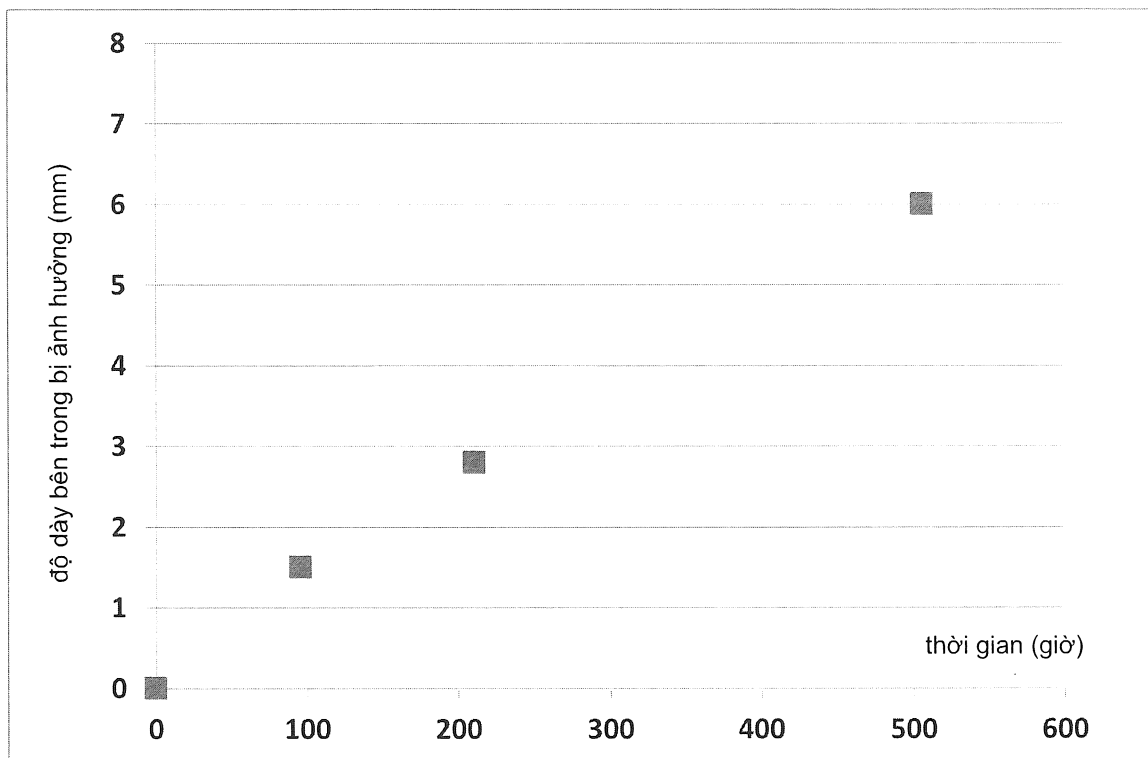


FIG. 5

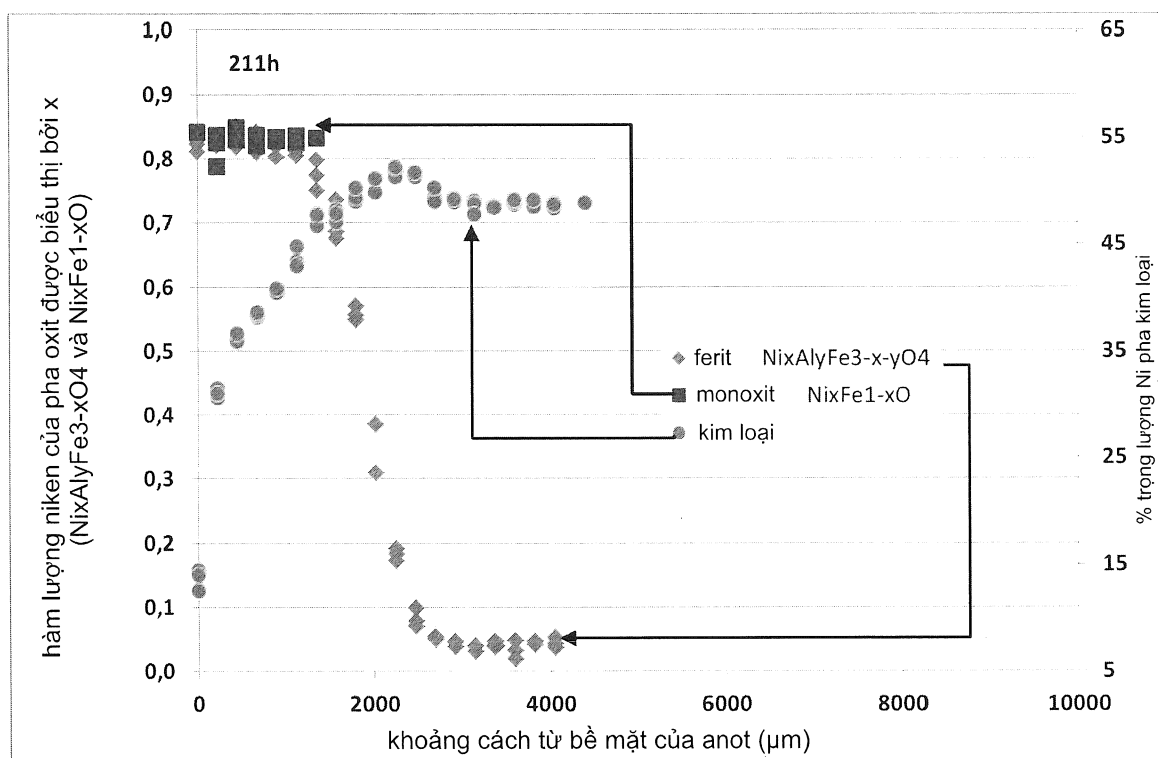


FIG.6

4/5

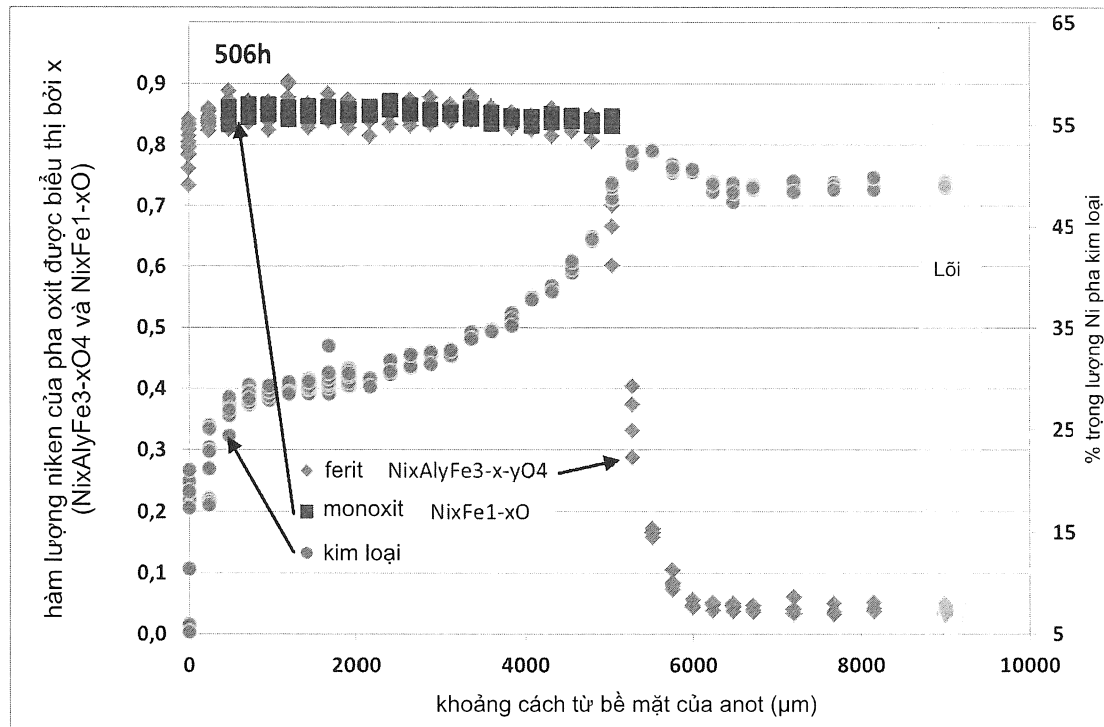


FIG. 7

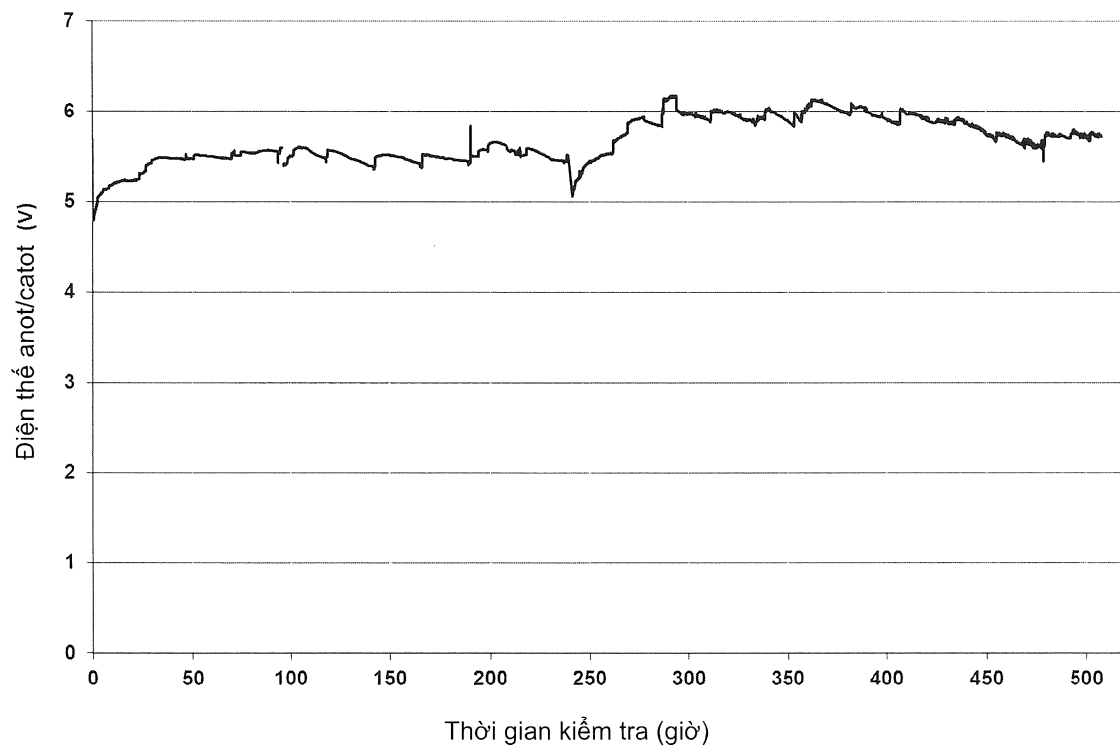


FIG. 8

5/5

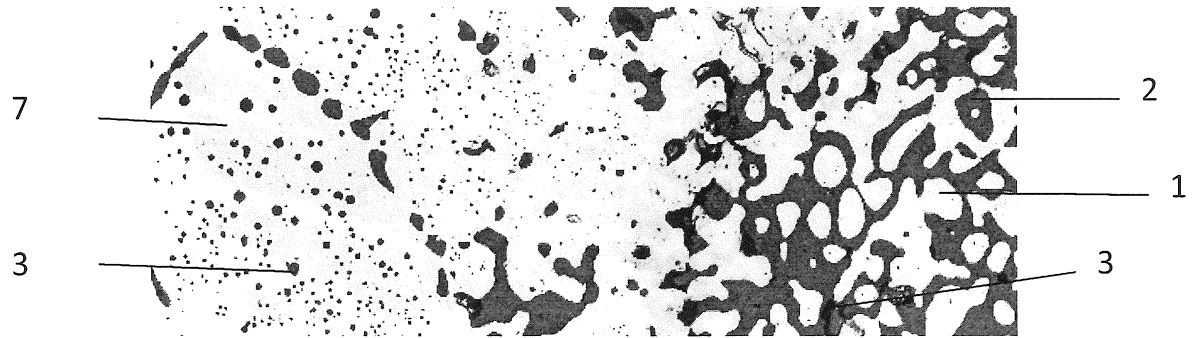


FIG. 9

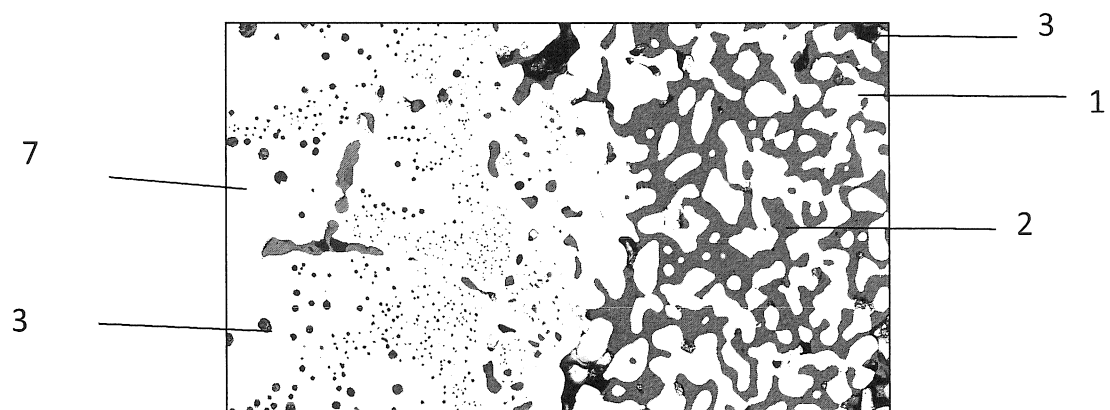


FIG. 10