

УДК 544.653.2 : 544.652.7 : 544.6.018.42-143 : 669.713.7

## АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИТА NiO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ АЛЮМИНИЯ

© 2013 г. В.А. Ковров, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков, В.М. Чумарёв, Е.Н. Селиванов

Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Для получения оксидно-металлических композитов состава, мас. %: 25,3NiO-41,2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13,5Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20,0Cu были определены температура и продолжительность спекания (1350 °С, 30 мин), обеспечивающие образование твердого раствора оксида хрома в феррите никеля. Полученный материал испытан в качестве анода при электролизе низкотемпературного расплава состава, мас. % 12,0NaF-36,8KF-51,2AlF<sub>3</sub>, насыщенного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*t* = 800 °С). Измерено количество газообразного кислорода, выделившегося на аноде. Показано, что при плотности тока *i* = 0,015±1,0 А·см<sup>-2</sup> основной реакцией на аноде является окисление кислородсодержащих анионов из расплава с образованием газообразного O<sub>2</sub>, а при *i* > 1,0 А·см<sup>-2</sup> наблюдается существенное увеличение скорости окисления композитного анода. Напряжение на электролизере (4,5±0,5 В) и потенциал анода (2,43±0,2 относительно Al-электрода сравнения) в ходе длительного эксперимента (в течение 89 ч, *i* = 0,4 А·см<sup>-2</sup>) указывают на стабильную и приемлемую электропроводность материала, а скорость растворения, рассчитанная по убыли массы (0,6 см/год) и объема (0,7 см/год), удовлетворяет требованиям, предъявляемым к инертным анодам.

**Ключевые слова:** композитный анод, ферроникелевая шпинель, расплав NaF-KF-AlF<sub>3</sub>, низкотемпературный электролиз алюминия, МРСА.

To produce 25,3NiO-41,2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13,5Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Cu oxide-metal composite (wt.%), the temperature and sintering duration (1350 °C, 30 min.) have been determined, which provide the formation of chromium oxide solid solution in nickel ferrite phase. The composite has been tested as an anode during low-temperature (800 °C) alumina saturated 12,0NaF-36,8KF-51,2AlF<sub>3</sub> (wt.%) melt electrolysis. The amount of oxygen gas evolved from the anode was measured. The oxygen gas evolution is shown to be the main reaction on the anode at current density of 0,015 to 1,0 A·cm<sup>-2</sup>, and a substantial increase in the oxidation rate of the composite anode is observed at *i* = 0,015±1,0 A·cm<sup>-2</sup>. The electrolyzer voltage (4,5±0,5 V) and the anode potential (2,43±0,2 relatively to the Al-reference electrode) during a long-term experiment (89 h, *i* = 0,4 A·cm<sup>-2</sup>) show stable and admissible composite electric conductivity; and the dissolution rate calculated from the mass loss (0,6 cm/year) and volume loss (0,7 cm/year) meets the requirements to inert anodes.

**Key words:** composite anode, ferronickel spinel, NaF-KF-AlF<sub>3</sub> melt, low-temperature aluminum electrolysis, EPMA.

### ВВЕДЕНИЕ

Электролиз криолитоглиноземного расплава с углеродными анодами, предложенный в 1886 г. П. Эру и Ч. Холлом, до сих пор является основным способом получения алюминия. Низкая экологичность производства, связанная с выбросами парниковых газов и фреонов, и большой расход углеродных материалов послужили причиной масштабных исследований, направленных на разработку размеростабильных инертных анодов (ИА), на которых при электролизе выделяется кислород [1–4].

Основными требованиями, предъявляемыми к материалу ИА, являются низкая растворимость компонентов анода в электролите и стабильно высокая электропроводность при температуре процесса, сравнимая с таковой для углеродных анодов [1–3]. Многочисленные исследования показали перспективность применения в качестве ИА многокомпонентных оксидно-металлических композитов на основе оксидов железа, никеля, кобальта, цинка со структурой шпинели и добавками металли-

**Ковров В.А.** – канд. хим. наук, науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20).  
Тел.: (343) 362-33-50. E-mail: kovrov@ihthe.uran.ru.

**Храмов А.П.** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 362-31-49. E-mail: A.Khramov@ihthe.uran.ru.

**Зайков Ю.П.** – докт. хим. наук, проф., директор ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 362-31-21. E-mail: dir@ihthe.uran.ru.

**Чумарёв В.М.** – докт. техн. наук, гл. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101).  
Тел.: (343)267-89-13. E-mail: Chumarev@mail.ru.

**Селиванов Е.Н.** – докт. техн. наук, директор ИМЕТ УрО РАН. E-mail: pcmilab@mail.ru.

ческой меди [5–11] или относительно стойких к окислению сплавов Cu–Ni [5, 10]. Наиболее стойким материалом из исследованных можно считать композит на основе никель-ферритной шпинели с добавкой 20 мас.% Cu [9–11]. Для повышения электропроводности в керамику добавляют оксиды CoO, ZnO [9] и др., обладающие относительно низкой растворимостью в оксидно-фторидном расплаве. В настоящее время основными проблемами, препятствующими коммерциализации инертных анодов, являются их высокая скорость коррозии в криолитоглиноземном расплаве и неприемлемое загрязнение алюминия продуктами коррозии.

Уменьшение температуры электролиза может расширить круг предлагаемых материалов и увеличить их ресурс из-за существенного снижения растворимости оксидов в электролите [12] и скорости окисления сплавов [13–15]. Для оптимальной работы оксидно-металлического анода могут быть использованы солевые смеси KF–AlF<sub>3</sub> [16] и KF–NaF–AlF<sub>3</sub> [17, 18], обладающие высокими растворимостью и скоростью растворения глинозема. От этих параметров зависят скорость растворения анода (чистота катодного Al), выбор токовой нагрузки электролизера и анодная плотность тока.

Для обоснованного выбора материала анода необходимо получение новых экспериментальных данных изменения фазового и химического составов композита и связанного с этими явлениями изменения электропроводности в ходе длительных электролизных испытаний.

Целью работы являлось исследование взаимодействия композитного анода на основе никель-ферритной шпинели, допированной Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с низкотемпературным расплавом KF–NaF–AlF<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $t = 800$  °C) и выделяющимся при электролизе кислородом. Известно, что оксид хрома (III) обладает относительно низкой растворимостью в оксидно-фторидных расплавах, в том числе — в натриевом криолите [19].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композитные аноды состава, мас.-%: 25,3NiO–41,2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–13,5Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–20,0Cu были изготовлены из оксидов NiO и Cu<sub>2</sub>O (марки Ч), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЧДА) и порошка электролитической меди ПМС-1. Термическая обработка брикетированных при давлении прессования  $P = 500$  МПа шихт выполнена в атмос-

фере гелия при  $t = 700$ – $1350$  °C. Продолжительность спекания составляла  $\tau = 30$  и  $60$  мин.

Электролит состава, мас.-%: 12,0NaF–36,8KF–51,2AlF<sub>3</sub>,  $KO = [NaF + KF]/[AlF_3] = 1,5$  моль/моль ( $t = 800$  °C) готовили из индивидуальных солей NaF (ЧДА) и AlF<sub>3</sub> (техн.). Компонент KF получили из KF·HF путем термического разложения при нагреве на воздухе до  $850$  °C. Глинозем технической чистоты, соответствующий концентрации насыщения (6 мас.-%), добавляли в расплавленный электролит, температуру которого контролировали с помощью термпары ПП-1. Растворимость глинозема в расплаве и температура плавления смеси были определены в работах [17, 18]. Масса электролита для эксперимента составляла 500 г.

Опыты проводили в открытой трехэлектродной ячейке с вертикальными электродами. Анод прямоугольной формы размером  $10 \times 10 \times 80$  мм погружали в расплав на глубину 30 мм, при этом площадь погруженной части составляла  $13 \text{ см}^2$ . Катодом служили 2 вертикальные пластины TiB<sub>2</sub>, расположенные по обе стороны анода на расстоянии 2,5 см, с токоподводами из нихромовых стержней ( $d = 5$  мм). Контейнером для расплава служил алундовый тигель ( $h = 120$  мм,  $d = 80$  мм).

Электролиз осуществляли в гальваностатическом режиме при анодной плотности тока  $i = 0,4 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$  (5,2 А). Концентрацию глинозема в расплаве поддерживали регулярными (1 раз в 1 ч) добавками. В ходе эксперимента регистрировали ток и напряжение на электролизере. Потенциал анода без омической составляющей ( $IR$ ) измеряли с помощью импульсного гальваностата в момент отключения тока относительно Al-электрода сравнения специальной конструкции [20]. Продолжительность опыта составляла 89 ч.

После электролиза шлиф поперечного сечения композитного анода исследовали с помощью рентгеноспектрального микроанализа на растровом электронном микроскопе JSM 5900LV. Количественный состав фаз определяли с помощью энергодисперсионного анализа в точках, указанных на рис. 3.

Анодный процесс на композите исследовали методом стационарных поляризационных кривых в гальваностатическом режиме совместно с измерением количества газообразного кислорода, выделившегося на аноде при электролизе [21]. Поляризационную кривую строили при увеличении тока по точкам с вычитанием  $IR$  в каждой из них.

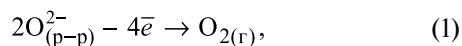
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав шихт, подвергнутых изотермической обработке в интервале  $t = 700\div 1350$  °С, исследовали с помощью рентгенофазового анализа. Рентгеновские отклики, относящиеся к шпинели, проявлялись на рентгенограммах композитов, спеченных при  $t \geq 700$  °С, а соответствующие исходным компонентам NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были обнаружены на рентгенограммах образцов, спеченных при  $t \leq 900$  °С. Отражения  $d/n$ , характерные для Cu<sub>2</sub>O, внесенного с порошком меди, присутствуют на дифрактограммах и относятся к композитам, спеченным до 1200 °С. Выше этой температуры, вероятно, происходит практически полное растворение Cu<sub>2</sub>O в шпинели. В некоторых образцах были зафиксированы небольшие количества CuCrO<sub>2</sub>, сформированного, очевидно, в результате взаимодействия оксидов хрома и меди.

Как и следовало ожидать, по мере увеличения температуры нагревания происходит более полный синтез шпинели NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, сопровождающийся уменьшением параметров решетки от 8,347 до 8,320 Å и объема от 581,83 до 576,12 Å<sup>3</sup> из-за образования твердого раствора при растворении оксида хрома в феррите никеля.

Образцы композитов 25,3NiO–41,2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–13,5Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–20Cu (в мас.%) для электролизных испытаний, синтезированные при  $t = 1350$  °С,  $\tau = 30$  мин, имели зернистую структуру и состояли из однофазного твердого раствора Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ферроникелевой шпинели (Ni(Fe(Cr))<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) и включений металлической меди размером от 5 до 25 мкм.

Было определено количество газообразного кислорода, выделившегося на аноде при электролизе. При условии, что весь ток расходовался на реакцию



его значение рассчитывалось следующим образом:

$$I_{O_2} = I\beta_{(1)} = V_{O_2(a)}/k, \quad (2)$$

$$k = 9,695T/p, \quad i_{O_2} = I_{O_2}/S_a,$$

где  $V_{O_2(a)}$  — скорость потока кислорода, образующегося на аноде, мл·мин<sup>-1</sup>;  $k$  — электрохимический эквивалент для O<sub>2</sub>, выделяющегося по реакции (1), мл·А<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>;  $T$  — температура газа, К;  $p$  — давление, мм рт. ст.;  $I$  — сила тока, А;  $\beta_{(1)}$  — выход по току реакции (1) на аноде, доли ед.;  $S_a$  — площадь анода, см<sup>2</sup>.

На рис. 1 приведены стационарная поляриза-

ционная кривая композитного анода и кривая изменения  $i_{O_2}$ , рассчитанная по экспериментальным данным с помощью (2). Штриховой линией отмечен момент, когда методика позволила почувствовать на выходе ячейки поток газа (кислорода), который возникает при электролизе. Результаты его измерения и анализа с помощью масс-спектрометра (в данной работе не представлены) показали, что в ходе гальваностатической поляризации композитного анода при плотности тока от 0,015 до 1,0 А·см<sup>-2</sup> основной реакцией является окисление O-содержащих анионов из расплава с образованием газообразного кислорода.

На рис. 1 также показана разница между экспериментальным током в цепи ячейки ( $i$ ) и его расчетным значением ( $i_{O_2}$ ):

$$i_{\text{окисл}} = i - i_{O_2}, \quad i = I/S_a. \quad (3)$$

Величина  $i_{\text{окисл}}$  является по сути суммарной скоростью окисления материала анода, и ее значение для инертной подложки (Pt) близко к нулю, т.е.  $\beta_{(1)} = 1$  [21]. Из рис. 2 видно, что основным процессом при потенциалах, предшествующих выделению газообразного кислорода (стандартная ЭДС разложения глинозема равна  $E_{800}^0 = 2,31$  В), является окисление материала анода. Увеличение  $i_{\text{окисл}}$  при  $i > 1$  А·см<sup>-2</sup> связано, вероятно, с диффузионными затруднениями по доставке O-содержащих анионов к поверхности электрода, поэтому существенный

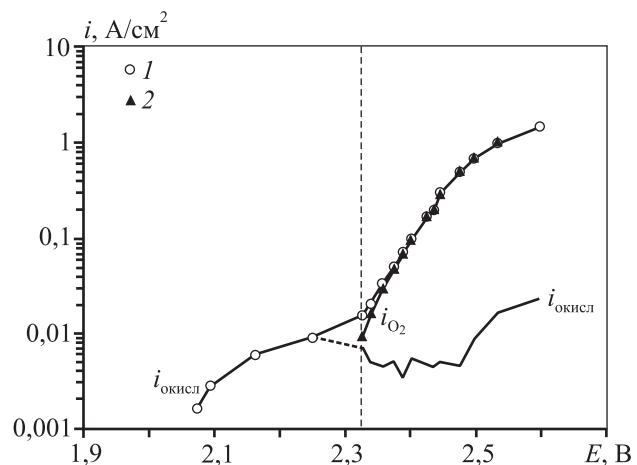


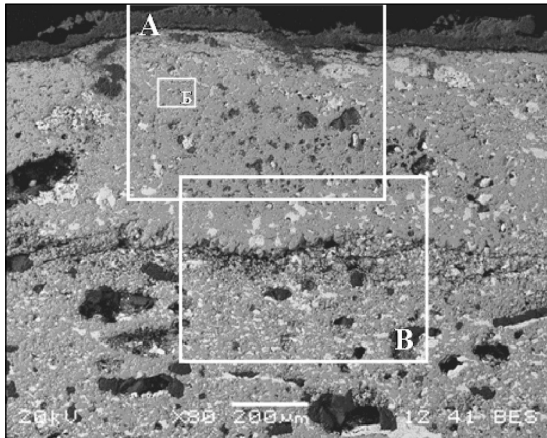
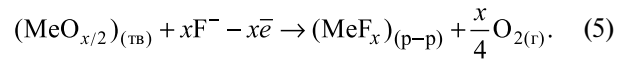
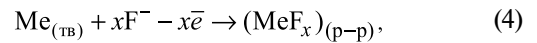
Рис. 1. Стационарная поляризационная кривая композитного анода, мас. %:

25,3NiO–41,2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–13,5Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–20,0Cu в расплаве 12,0NaF–36,8KF–51,2AlF<sub>3</sub>, насыщенном 6 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $t = 800$  °С

1 — анодная кривая

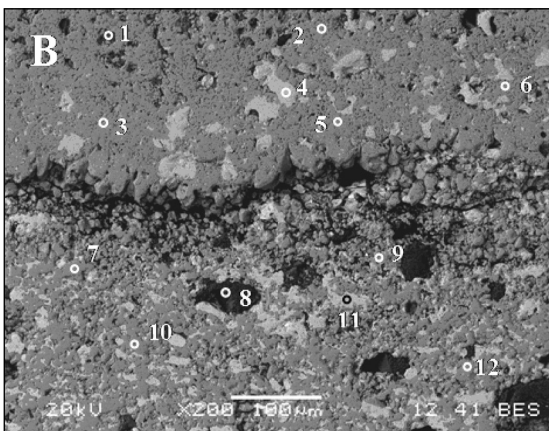
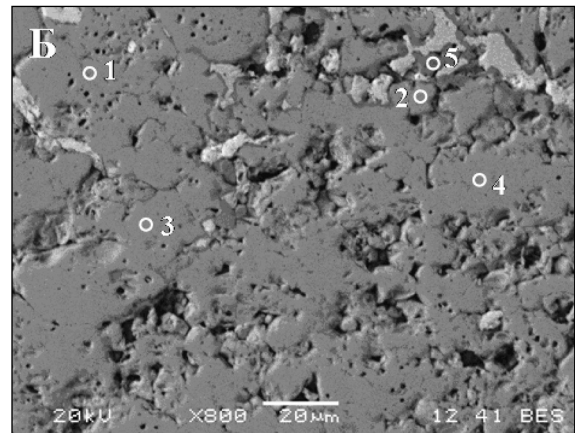
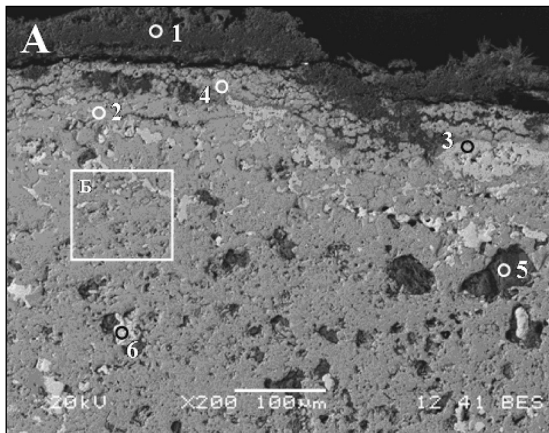
2 — кривая выделения газообразного кислорода на аноде

вклад в скорость окисления вносят электрохимические реакции растворения анода в виде фторидов:



**Рис. 2.** Микрофотография композитного анода указанного состава после электролиза расплава, насыщенного  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $t = 800^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 89$  ч; *A, B и B* – области исследования

Электролизные испытания композитного анода проводили в гальваностатическом режиме в течение 89 ч при плотности тока  $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , обеспечивающей наименьшие значения скорости окисления подложки (см. рис. 1). В этом случае анод работал в области потенциалов выделения кислорода. Напряжение на электролизере и потенциал анода в ходе эксперимента оставались постоянными ( $U = 4,5 \pm 0,5 \text{ В}$  и  $E = 2,43 \pm 0,2 \text{ В}$ ), что указывает на стабильную электропроводность композитного анода. На катоде выделялся алюминий: металл в виде капель был найден в застывшем электролите. Выход по току, рассчитанный по количеству полученного  $\text{Al}$ , составил около 50 %. Потери металла могут быть связаны с его растворением в электролите и окислением кислородом,



**Фазовый состав в областях A–B**

Область	Точки	Фаза*
A	1	62,2O–37,8Al
	2	1k
	3, 6	2k
	4	1k'
	5	3k
B	1, 3, 4	1k
	2, 5	1k'
B	1, 8	3c
	2, 3, 5, 6	1k'
	4	2k
	7, 9, 10, 12	1c
	11	2c

\* См. таблицу на стр. 7.

**Рис. 3.** Микрофотографии исследуемых областей композитного анода указанного состава после электролиза расплава, насыщенного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Исходный состав оксидной фазы, ат. %: 55,1O–15,1Fe–5,2Cr–24,6Ni

## Результаты энергодисперсионного анализа композитного анода после электролиза

Область иссл.	Фаза	Кол-во, об.%	Содержание, ат.%								
			Ni	Fe	Cr	Cu	O	F	Al	K	Na
Корка	1k	88,4	5,6–9,2	9,7–23,1	8,1–25,5	–	56,2–62,2	–	0–4,5	–	–
	*1k'	88,4	4,2–9,0	4,7–19,1	8,4–22,4	0–9,4	51,3–59,4	0–6,7	0–26,0	–	–
	2k	1,6	–	–	–	46,0–74,8	25,3–54,0	–	–	–	–
	3k	10,0	–	–	–	–	–	65,8–74,8	17,2–25,2	1,5–11,1	0–6,3
Центр	1c	73,5	10,0–11,5	16,9–23,8	8,7–16,1	–	56,1–57,7	–	–	–	–
	2c	10,9	–	–	–	100	–	–	–	–	–
	3c	15,6	–	–	–	–	–	65,8–74,8	17,2–25,2	1,5–11,1	0–5,9

Примечание. Исходный материал (оксидная фаза) имел состав, ат. %: 55,10–15,1Fe–5,2Cr–24,6Ni.  
\* 1k'-фаза расположена в корке образца (на расстоянии до 1200 мкм от поверхности), а также на границе фаз 1k, 2k и 3k.

выделяющимся на аноде. Об этом свидетельствует наличие слоя  $Al_2O_3$  переменной толщины (от 50 до 100 мкм) на поверхности анода (рис. 3, А). Пористый слой  $Al_2O_3$  пропитывался расплавом и не препятствовал прохождению тока. Скорости растворения, рассчитанные по уменьшению размеров и массы анода после эксперимента, составили 0,7 и 0,6 см/год соответственно. Различие в этих значениях связано с дополнительным увеличением массы анода за счет пропитки пористого материала электролитом.

На шлифе поперечного разреза образца можно выделить 2 зоны: центральную, которая содержит включения металлической меди, и окисленную корку, толщина которой различается по периметру шлифа и составляет 0,5–1,2 мм. Между ними имеется четкая граница, повторяющая контуры поверхности образца.

Результаты энергодисперсионного анализа в точках (см. рис. 3) приведены в таблице. Видно, что в центральной части образца медь присутствует только в виде металлической фазы, а во внешней (корке) она находится в виде отдельной фазы  $Cu_2O$ – $CuO$  и в составе фаз на основе оксидов Cr, Fe и Ni.

На микрофотографиях шлифа (см. рис. 2 и 3) хорошо различимы 3 вида областей с различной яркостью, относящиеся к трем фазам:

- 1 — фаза твердого раствора  $NiFe_2O_4$ – $NiCr_2O_4$ – $CuCr_2O_4$  (темно-серый цвет; см. в таблице фазы 1k и 1c);
- 2 — Cu в центре и  $Cu_2O$ – $CuO$  в корке (светло-серый цвет; фазы 2k и 2c);
- 3 — поры, заполненные компонентами электролита (черный цвет; фазы 3k и 3c).

Для определения количества фаз, имеющих раз-

личную яркость на микрофотографиях, применяли метод пороговой сегментации, суть которого заключается в преобразовании полутоновых изображений в двухуровневые (бинарные) на основе заданных порогов. По количеству темных/светлых пикселей определяли количество фаз (в об. %).

Расчет показал, что число пор уменьшилось от 15,6 об. % в центральной части до 10,0 об. % в корке образца из-за увеличения объема металла (Cu) при окислении. Концентрация металлической меди в центре образца составляет 10,9 об. %, а в корковой части в виде отдельной фазы имеются включения окисленной меди ( $Cu_2O$ – $CuO$ ) в количестве 1,6–7,8 об. %. Можно предположить, что существенное уменьшение объемного содержания фазы окисленной меди в корке связано с растворением Cu в оксидной фазе  $NiFe_2O_4$ – $NiCr_2O_4$  (основа). Определение количества фаз проводили на площади 2,8 мм<sup>2</sup> в центральной части и 1,3 мм<sup>2</sup> в корке образца.

Наличие Al в корке может указывать на взаимодействие анода с  $Al_2O_3$ , растворенным в расплаве или образовавшимся на поверхности композита в результате окисления растворенного в расплаве алюминия выделяющимся кислородом. Появление Al в оксидной матрице могло приводить к образованию алюминатов типа  $Ni[(Fe)_yAl_{2-y}O_4]$  и  $Cu[(Fe)_yAl_{2-y}O_4]$  (см. т. 4 на рис. 3, А, т. 2 и 5 на рис. 3, Б и т. 2 на рис. 3, В), однако эти фазы не были обнаружены с помощью рентгенофазового анализа, вероятно из-за их незначительного количества.

В ходе эксперимента происходила пропитка электролитом пористого тела композита: компоненты фторидного расплава найдены как в корке анода,

так и в его центральной части (см. рис. 3). В связи с этим расширяется фронт взаимодействия материала композита с расплавом, и образование алюминатов в дальнейшем может происходить как на поверхности, так и в объеме анода, вокруг сообщающихся каналов пор.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение состава и структуры композитного анода в ходе электролиза обусловлено взаимодействием с оксидно-фторидным расплавом, содержащим алюминий, и выделяющимся на аноде кислородом. По результатам эксперимента длительностью 89 ч можно заключить следующее:

- окисление меди в композитном аноде не приводит к заметному снижению его электропроводности;
- окисление металлической фазы композита является причиной уплотнения материала из-за увеличения объема металла (Cu) при окислении;
- скорость растворения композитного анода удовлетворяет требованиям, предъявляемым к инертным анодам [22].

*Работа выполнена при финансовой поддержке  
Министерства образования и науки  
Российской Федерации (ГК № 14.515.11.0017 от 14.03.2013 г.).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Billehaug K., Oye H.* // *Aluminium*. 1981. Vol. 57, № 2. P. 146.
2. *Зайков Ю.П., Храмов А.П., Ивановский Л.Е.* // *Электрохимия*. 1997. Т. 33, № 12. С. 1408.
3. *Sadoway D.R.* // *JOM*. 2001. Vol. 53, № 5. P. 34.
4. *Блинов В.А., Гладких А.Б., Михалёв Ю.Г. и др.* // *Техн.-эконом. вестн. БрАЗ (приложение к газете «Братский Metallург»)*. 2001. № 5. С. 76.
5. *Tarcy G.P.* // *Light Metals*. 1986. P. 309.
6. *Thonstad J., Olsen E.* // *J. Appl. Electrochem.* 1999. № 29. P. 293.
7. *Thonstad J., Olsen E.* // *Ibid.* 1999. № 29. P. 301.
8. *Лайнер Ю.А., Лякишев Н.П., Алымов М.И. и др.* // *Изв. вузов. Цв. металлургия*. 2004. № 3. С. 50.
9. Пат. 2251591 (РФ). Керметный инертный анод, используемый при электролитическом получении металлов в ванне электролитической ячейки Холла / С.П. Рэй, К. Лиу, Д.А. Уайрох. 2003.
10. *Tian Z.L., Lai Y.Q., J. Li, Liu Y.X.* // *Acta Metal. Sin. (Engl. Lett.)*. 2008. Vol. 21, № 1. P. 72.
11. *Zhong-liang T.I.A.N., Yan-qing L.A.I., Jie L.I., Ye-xiang L.I.U.* // *J. Cent. South. Uni. Technol.* 2007. Vol. 14, № 5. P. 643.
12. *DeYoung D.H.* // *Light Metals*. 1986. P. 299.
13. *Кубашевский О., Гопкинс Б.* Окисление металлов и сплавов / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1965.
14. *Kovrov V.A., Khramov A.P., Shurov N.I., Zaikov Yu.P.* // *Elektrokhimiya*. 2010. Vol. 46, № 6. P. 707 [Rus. J. Electrochem. (Engl. Transl.)]. 2010. Vol. 46, №6. P. 665].
15. *Beck T.R., MacRae C.M., Wilson N.C.* // *Metal. Mater. Trans. B*. 2011. Vol. 42 (8). P. 809—813.
16. *Yang J., Hryn J., Krumdick G.J.* // *Light Metals*. 2006. P. 421.
17. *Apisarov A.P., Dedyukhin A.E., Redkin A.A. et al.* // *Rus. J. Electrochem. (Engl. Transl.)*. 2010. Vol. 46, № 6. P. 633.
18. *Apisarov A., Dedyukhin A., Redkin A. et al.* // *Light Metals*. 2009. P. 401.
19. *Kvande H.* // *Ibid.* 1999. P. 369.
20. *Suzdaltsev A.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P.* // *Rus. J. Electrochem. (Engl. Transl.)*. 2012. Vol. 48, № 12. P. 1153.
21. *Kovrov V.A., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. et al.* // *J. Appl. Electrochem.* 2011. Vol. 41, № 11. P. 1301.
22. *Keniry J.* // *JOM*. 2001. Vol. 53, № 5. P. 43.