

بررسی رفتار خوردگی فولاد HSLA-100 در محیط کریولیت مذاب پس از انجام عملیات اکسیداسیون سطحی

ایمان ساوه دورودی*^۱، کوروش جعفرزاده^۲، حسن بدری^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

^۲ استادیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

^۳ محقق، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

* نویسنده مسئول: isd.metallurgy@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۲/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۸/۰۵

چکیده

توسعه آندهای خنثی در فرایند هال - هرولت برای تولید آلومینیوم در سال‌های اخیر یکی از چالش‌های مهم و اساسی در این زمینه بوده است. در بررسی حاضر، استفاده از فولادهای HSLA-100 به عنوان یک آند خنثی فلزی برای استفاده در صنعت تولید آلومینیوم مورد بررسی قرار گرفته است. از این‌رو، به منظور ایجاد یک لایه اکسیدی سطحی مقاوم به خوردگی، این آلیاژ تحت عملیات حرارتی سطحی قرار گرفت. پس از انجام عملیات حرارتی سطحی در دمای ۱۰۰۰°C برای مدت زمان‌های ۱، ۵ و ۱۰ ساعت بر روی آلیاژ مذکور، رفتار نمونه‌های اکسید شده در محیط کریولیت مذاب در دمای ۹۳۰°C برای مدت زمان ۲۰ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های EDS و XRD نمونه‌ها نشان داد که پس از انجام اکسیداسیون سطحی بر روی آلیاژ فوق، عمدتاً فازهای حاوی آهن مثل Fe_2O_3 به همراه ترکیبات حاوی نیکل، کروم، مس و آلومینیوم در لایه اکسیدی نمونه‌ها تشکیل شدند، به طوری که نمونه اکسید شده به مدت زمان یک ساعت که ضخامت لایه اکسیدی آن حدود $237\mu m$ بود، دارای بیشترین مقاومت به خوردگی در محیط خورنده کریولیت - آلومینا می‌باشد. در نهایت مکانیزم خوردگی ایجاد شده نیز در نمونه‌های خورده شده در محیط مذکور مورد بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: فرایند هال - هرولت، آندهای خنثی، اکسیداسیون سطحی، خوردگی در محیط کریولیت مذاب.

Corrosion Behavior of HSLA-100 Steel in Molten Cryolite After Surface Oxidation

Iman Savehdoroudi^{*1}, Kouros Jafarzadeh², Hasan Badri³

¹ M.Sc. Student, Malek-e-Ashtar University, Academic building of Materials and Construction Technologies

² Assistant Professor, Malek-e-Ashtar University, Academic building of Materials and Construction Technologies

³ Researcher, Malek-e-Ashtar University, Academic building of Materials and Construction Technologies

* Corresponding Author: isd.metallurgy@gmail.com

Submission: May 12, 2012 Acceptance: October 26, 2012

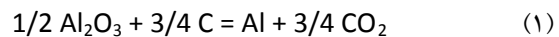
Abstract

Development of inert anodes in the Hall – Heroult for aluminum production has been one of the major challenges in recent years. In the present study, the use of HSLA-100 steel has been studied for use as an inert metal anode in aluminum production industry. Hence, in order to create a corrosion resistant surface oxide layer, the alloy got surface heat treatment. After surface heat treatment at 1000°C for periods of 1, 5 and 10 hours on the alloy, the behavior of oxidized samples studied in molten cryolite at 930 °C for 20 hours. EDS and XRD studies showed that after surface oxidation on the alloy mainly were formed iron phases as Fe₂O₃ with compounds containing of nickel, chromium, copper and aluminum in the oxide layer. So the oxidized sample for 1 hour that the thickness of oxide layer was about 237µm, has the highest corrosion resistance in corrosive cryolite – alumina environment. Finally, the mechanism of corrosion occurred in the corroded samples were studied in the mentioned environment.

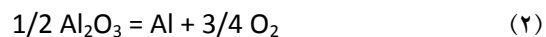
Keywords: Hall – Heroult Process, Inert Anodes, Surface Oxidation, Corrosion in Molten Cryolite environment.

۱- مقدمه

ایده استفاده از آندهای خنثی (که به آندهای مصرف نشدنی یا آندهای تولید کننده اکسیژن نیز معروفند) در تولید آلومینیوم توسط یکی از مخترعان فرایند هال - هرولت^۱، یعنی چارلز مارتین هال^۲، ارائه شده است [۱]. آندهای خنثی کاندیدای اصلی جایگزین شدن به جای آندهای کربنی مصرف شدنی هستند که امروزه در صنعت تولید آلومینیوم استفاده می شوند. واکنش سل^۳ حاوی آندهای کربنی به صورت زیر است [۲]:



که در این حالت، از یک مذاب با پایه کریولیت ($\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2$) در دمایی حدود 960°C به عنوان حلالی برای آلومینا استفاده می شود، اما واکنش سل حاوی آندهای خنثی عبارتست از [۲]:



با توجه به واکنش های بالا، با جایگزینی آندهای کربنی توسط آندهای خنثی می توان به طور قابل ملاحظه ای از انتشار گازهای گلخانه ای جلوگیری به عمل آورد. توسعه آندهای خنثی برای استفاده در صنعت آلومینیوم، موضوع بررسی ها و مطالعات بسیاری از محققان در این زمینه در سال های اخیر بوده است. در صورت عملی شدن استفاده از آندهای خنثی به جای آندهای کربنی در صنعت آلومینیوم، این راه حل می تواند از نظر انرژی مصرفی، دیدگاه اقتصادی، بهره وری تولید آلومینیوم و مسائل زیست محیطی برای کاربرد در این صنعت بسیار مفید باشد [۶-۲].

تاکنون مواد فلزی بسیاری به عنوان کاندیدهای مورد نظر برای ساخت آندهای خنثی فلزی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته اند. بررسی های مختلف نشان داده است که می توان از برخی فولادها، از جمله فولادهای کم آلیاژ استحکام بالا (HSLA) مثل فولادهای کورتن^۴، به عنوان آندهای خنثی در صنعت آلومینیوم استفاده نمود. بر روی سطح این فولادها در

دماهای بالا و تحت شرایط اکسیدی، یک لایه سطحی اکسیدی با پایه آهن تشکیل شده که هدایت الکتریکی بالا، چسبندگی عالی و تمایل کمی به پوسته شدن داشته و نفوذ آهن اتمی و اکسیژن مولکولی را محدود خواهد کرد. برای این نوع فولادها، نرخ تجزیه لایه اکسیدی سطحی درون الکترولیت با نرخ اکسیداسیون فلز معادل بوده، به طوریکه ضخامت این لایه اکسیدی ثابت می ماند [۷ و ۸]. پایداری شیمیایی فلزات در اثر تشکیل یک لایه اکسیدی سطحی با ضخامتی مناسب تأمین شده که این لایه اکسیدی سبب محافظت از زیرلایه فلزی در برابر حملات شیمیایی ناشی از کربولیت مذاب و یا مانع از اکسیداسیون آن خواهد شد [۹]. از این رو، قبل از بررسی رفتار خوردگی این فولادها در کربولیت مذاب، می توان توسط عملیات حرارتی سطحی یک لایه اکسیدی بر روی سطح آنها ایجاد نمود که این لایه سطحی می تواند توسط واکنش فلز با اکسیژن در دماهای بالا ایجاد شود [۱۰]. این عملیات اکسیداسیون سطحی معمولاً باید حدود 500°C تا 1000°C بالاتر از درجه حرارت کاری نمونه ها در حمام مذاب انجام شود [۷]. فولادهای کورتن از نوع فولادهای ویدرینگ^۵ هستند که دارای مقادیر کمی از عناصری مثل نیکل، مس، کروم، سیلیسیم، منگنز، وانادیم و فسفر بوده و دارای سه گرید مختلف هستند که تمامی ترکیبات و انواع آنها در مراجع ذکر شده اند [۱۱].

در یکی از تحقیقات انجام شده، امکان استفاده از فولادهای پرآلیاژ و کم آلیاژ به عنوان آندهای خنثی فلزی در دمای 980°C و در محیط کربولیت مذاب مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق، بهترین نتایج برای نمونه های کم آلیاژ به دست آمد و پس از ارزیابی این نمونه ها مشخص شد که در طول انجام آزمایش های خوردگی، یک لایه سطحی چسبنده و متراکم بر روی این نمونه تشکیل شده بود که دلیل نرخ پائین خوردگی در این نمونه نیز همین موضوع بود. آلیاژ فوق در حقیقت نوعی از فولادهای HSLA بوده که حاوی عناصری مثل نیکل (حدود $3/33 \text{ wt}\%$)، مس (حدود $0/35 \text{ wt}\%$)، کروم (حدود $1/25 \text{ wt}\%$)، سیلیسیم

¹. Hall-Heroult Process

². Charles Martin Hall

³. Cell Reaction

⁴. Cor-Ten

⁵. Weathering Steels

گرفته و همچنین برای تشخیص ترکیبات موجود در لایه اکسیدی نمونه‌های اکسید شده، از سطح این نمونه‌ها نیز آنالیز طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)، مدل PHILIPS, PW3710, 1980 گرفته شد. سپس هر کدام از نمونه‌های اکسید شده برای انجام آزمایش‌های خوردگی، درون بوت‌های نیکلی پر شده از مخلوط کریولیت که شامل مخلوط جامدی از ترکیبات Na_3AlF_6 و Al_2O_3 بود، در درجه حرارت $930^{\circ}C$ برای مدت زمان ۲۰ ساعت قرار داده شدند. به منظور بررسی رفتار خوردگی نمونه‌های اکسید شده در محیط کریولیت مذاب، نمونه‌ها پس از انجام آزمایش‌های خوردگی مانع سرد شده و پس از متالوگرافی آنها، از نمونه‌های فوق آنالیزهای SEM و EDS گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تحلیل نتایج عملیات اکسیداسیون

شکل ۱، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه اکسیدی نمونه‌های اکسید شده را پس از انجام عملیات حرارتی سطحی در دمای $1000^{\circ}C$ برای مدت زمان‌های ۱، ۵ و ۱۰ ساعت در هوا، نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان عملیات حرارتی در درجه حرارت فوق، ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه‌های HSLA به شدت افزایش یافته و همچنین این لایه اکسیدی به صورت دو لایه بوده که در تصاویر به وضوح مشخص‌اند. بررسی‌ها نیز نشان می‌دهند که در دماهای بالاتر از $850^{\circ}C$ ، بر روی آلیاژهای حاوی مقادیر زیادی آهن (مثل فولادها)، دو لایه اکسیدی بر روی سطح تشکیل شده که لایه اکسیدی خارجی نسبتاً متخلخل و عمدتاً حاوی اکسیدهای آهن مثل Fe_2O_3 بوده و لایه اکسیدی داخلی نیز نسبتاً متراکم می‌باشد [۱۳].

ضخامت لایه‌های اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه‌های مذکور اندازه‌گیری شدند که در جدول ۲ ارائه شده است. لایه اکسیدی نمونه عملیات حرارتی شده به مدت ۱۰ ساعت دارای یک فصل مشترک کاملاً مشخص بین زمینه و لایه اکسیدی آن بوده که نشان دهنده چسبندگی بسیار نامناسب

(حدود $0/55 \text{ wt\%}$)، مولیبدن (حدود $0/17 \text{ wt\%}$) و منگنز (حدود $0/33 \text{ wt\%}$) می‌باشد [۱۲].

با توجه به این که نتایج بسیار محدودی در خصوص کارایی فولادهای HSLA به عنوان آندهای خنثی فلزی منتشر شده است، لذا در این بررسی، فولاد HSLA-100 به عنوان یکی از کاندیداهای استفاده به عنوان آند خنثی فلزی مورد مطالعه قرار گرفت، به طوری که به منظور ایجاد یک لایه اکسیدی مناسب، عملیات اکسیداسیون سطحی بر روی نمونه‌های مورد نظر انجام شده و در نهایت رفتار خوردگی این نمونه‌های اکسید شده در نمک مذاب کریولیت مورد بررسی قرار گرفت.

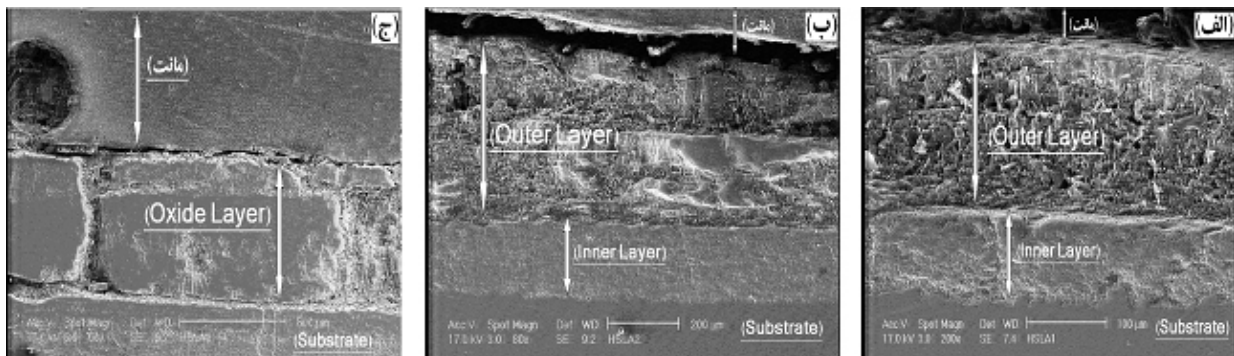
۲- مواد و روش تحقیق

برای آماده‌سازی فولاد مورد استفاده در این بررسی، ابتدا از یک ورق از جنس فولاد HSLA با گرید ۱۰۰، که در جدول ۱ درصد وزنی عناصر موجود در این فولاد ارائه شده است، تعدادی نمونه به وسیله عملیات ماشین‌کاری به نمونه‌های دیسکی شکل با ضخامت ۴ mm و با قطر ۱/۷ cm تبدیل شده و در نهایت هر دیسک به چهار قسمت مساوی ربع قرص تقسیم شدند.

جدول ۱: ترکیب فولاد HSLA-100 مورد بررسی

Fe	C	Ni	Cu	Mn	Cr
Base	۰/۰۵۵	۳/۴۵	۱/۶	۰/۹	۰/۶
Mo	Si	Nb	Ti	V	Al
۰/۵۹	۰/۳	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱۵

این نمونه‌ها در درجه حرارت $1000^{\circ}C$ ، برای مدت زمان‌های ۱، ۵ و ۱۰ ساعت تحت عملیات حرارتی سطحی در هوا قرار گرفتند. پس از انجام این عملیات، نمونه‌های اکسید شده در رزین اپوکسی مانع سرد شده و پس از انجام عملیات متالوگرافی نمونه‌های مذکور، از لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطحشان آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی پراکنشی انرژی متوسط پرتو ایکس (EDS)، مدل VEGATESCAN ساخت جمهوری چک،



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه اکسیدی نمونه‌های HSLA-100 اکسید شده در درجه حرارت 1000°C به مدت زمان‌های: (الف) یک، (ب) پنج و (ج) ۱۰ ساعت.

جدول ۲: ضخامت‌های اندازه‌گیری شده برای لایه‌های اکسیدی نمونه‌های اکسید شده HSLA-100

زمان عملیات حرارتی	ضخامت لایه داخلی	ضخامت لایه خارجی	ضخامت کل لایه
یک ساعت	$78 \mu\text{m}$	$160 \mu\text{m}$	$237 \mu\text{m}$
پنج ساعت	$153 \mu\text{m}$	$377 \mu\text{m}$	$530 \mu\text{m}$
۱۰ ساعت	-	-	$556 \mu\text{m}$

دیگر این ترکیبات حضور ندارند. از این رو، مشخص است که لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه (الف) به‌طور کامل از اکسیدهای عناصر موجود در آلیاژ تشکیل شده‌اند. بر اساس این نتایج، پیش‌بینی می‌شود که رفتار نمونه (الف) نسبت به نمونه (ب) در برابر حملات شیمیایی ترکیبات خورنده کریولیت بهتر باشد.

فولادهای کم آلیاژی مثل HSLA، به دلیل حضور مقدار کمی از عناصر آلومینیوم، کروم و سیلیسیم در آنها، حاوی مقادیری از اکسید و ترکیبات این عناصر در لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح این فولادها بوده که سبب افزایش مقاومت در برابر اکسیداسیون این فولادها در دماهای بالا خواهند شد [۱۴]. بر اساس نتایج حاصل از آنالیزهای XRD (شکل ۲)، در نمونه اکسید شده به مدت زمان ۱ ساعت تمامی ترکیباتی که سبب افزایش مقاومت به خوردگی فولاد فوق در محیط خورنده کریولیت مذاب خواهند شد، از جمله: ترکیبات اکسیدی و اسپینلی نیکل، مس، آلومینیوم، کروم و آهن، تشکیل شده‌اند، در حالیکه به دلیل کم بودن مقدار عناصر کروم و آلومینیوم در فولاد فوق نسبت به آهن، مقدار اکسید

این لایه اکسیدی به زمینه می‌باشد که سبب پوسته پوسته و جدا شدن این لایه در محیط کریولیت مذاب شده و در نتیجه ترکیبات خورنده کریولیت به راحتی می‌توانند با فلز پایه در تماس مستقیم بوده و باعث از بین رفتن آن شوند. بنا به دلایل ذکر شده، نمونه اکسید شده به مدت ۱۰ ساعت شرایط مناسبی برای انجام آزمایش‌های خوردگی نداشته و لذا بررسی‌های خوردگی فقط بر روی دو نمونه اکسید شده به مدت زمان‌های ۱ و ۵ ساعت انجام شدند.

به منظور یافتن ترکیبات تشکیل شده در شرایط مذکور در لایه اکسیدی نمونه‌ها پس از انجام عملیات حرارتی سطحی بر روی فولاد فوق، آنالیز XRD نیز از سطح نمونه‌های اکسید شده انجام شد که در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، نتایج به دست آمده از آنالیز XRD به وضوح نشان می‌دهد که در لایه اکسیدی نمونه (الف)، ترکیبات و اکسیدهای حاوی آهن، نیکل، آلومینیوم، منگنز، سیلیسیم، مس و کروم دارای مقاومت بالا در برابر خوردگی، مثل Fe_2O_3 ، NiCrO_4 ، SiO_2 ، CuCr_2O_4 و FeSiO_4 تشکیل شده‌اند که در دو نمونه

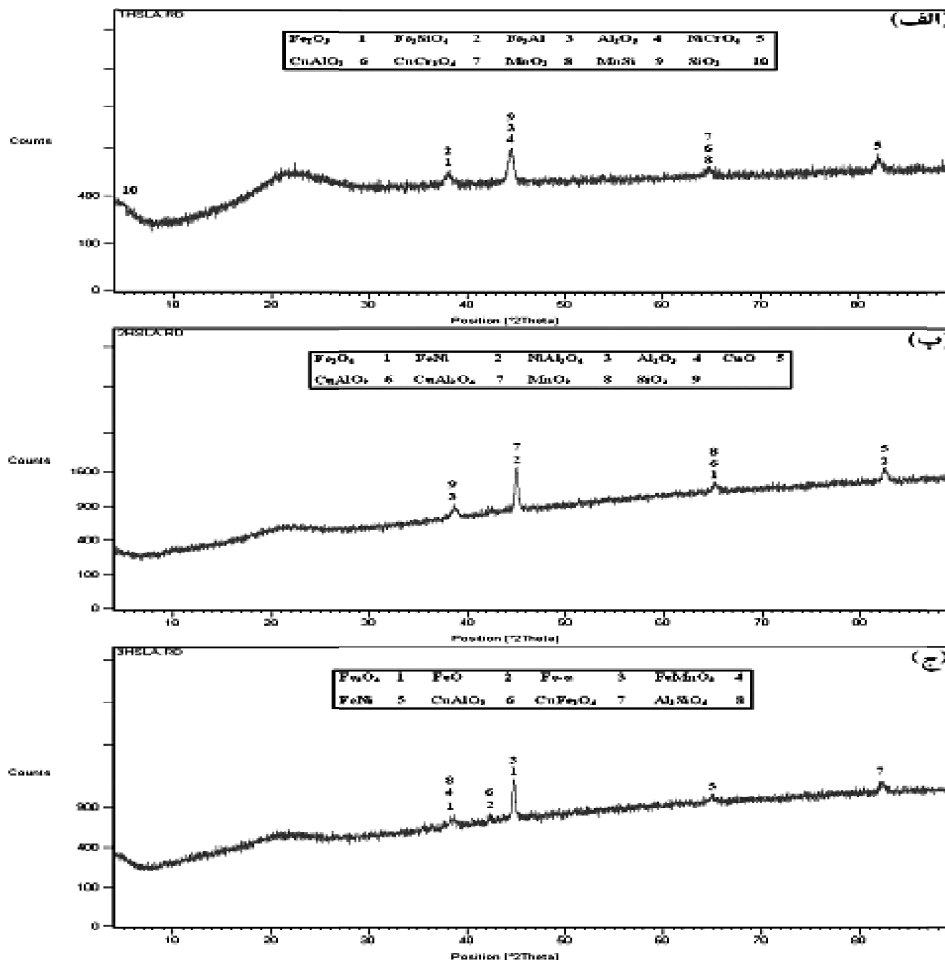
مناطق مشخص شده در شکل ۳ بر اساس نتایج حاصل از آنالیزهای EDS گرفته شده از مناطق فوق‌الذکر، ارائه شده است. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، ضخامت لایه خورده شده در نمونه (ب) بیشتر بوده و این‌طور به نظر می‌رسد که ترکیبات خورنده کریولیت مذاب بیشتر به زیر لایه این نمونه نفوذ کرده‌اند که منجر به حل شدن لایه اکسیدی و خوردگی شدید فلز پایه شده است.

همچنین در این تصاویر به وضوح مشاهده می‌شود که یک لایه از روی سطح نمونه (ب) جدا شده و مناطق تیره رنگی در زیر این لایه تشکیل شده‌اند، در حالیکه در نمونه (الف) این وضعیت مشاهده نمی‌شود. بنابراین همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه

این عناصر نسبت به مقدار اکسیدها و ترکیبات با پایه آهن، در کل لایه اکسیدی نیز با افزایش زمان عملیات حرارتی، کاهش یافته و منجر به کاهش مقاومت به خوردگی نمونه‌های اکسید شده به مدت زمان‌های ۵ و ۱۰ ساعت، خواهد شد. از این‌رو، می‌توان پیش‌بینی‌های مذکور را با بررسی نتایج حاصل از نمونه‌های خورده شده اثبات نمود.

۲-۳- رفتار خوردگی نمونه‌های اکسید شده در محیط کریولیت مذاب

شکل ۳، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه خورده شده نمونه‌های اکسید شده به مدت زمان‌های ۱ و ۵ ساعت را پس از انجام آزمایش خوردگی در دمای 930°C و برای مدت زمان ۲۰ ساعت نشان می‌دهد. در جدول ۳ نیز ترکیب



شکل ۲: آنالیزهای XRD از سطح نمونه‌های HSLA-100 اکسید شده در دمای 1000°C برای مدت زمان‌های: (الف) یک، (ب) پنج و (ج) ۱۰ ساعت.

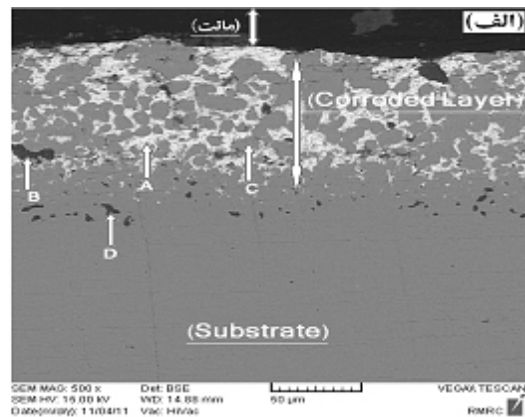
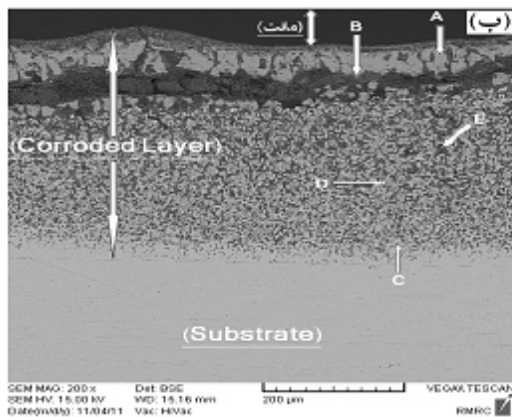
آهن و...، سطح آلیاژ متخلخل شده و به نمک مذاب اجازه می‌دهد که به صورت مستقیم با زیرلایه در تماس بوده و سبب ایجاد خوردگی در آلیاژ شود [۱۵]. بنابراین با معیوب بودن لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه‌ها، ترکیبات موجود در کریولیت مذاب از طریق تخلخل‌ها و ترک‌های موجود در لایه اکسیدی به زیرلایه فلزی نفوذ کرده و سبب خوردگی شدیدی در نمونه‌ها خواهند شد، همانند نمونه (ب) که لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی آن چسبندگی بسیار نامناسبی با سطح نمونه داشته و توانایی مقابله با حملات شیمیایی ترکیبات خورنده موجود در کریولیت را نداشته و به این ترکیبات خورنده اجازه داده تا از طریق حل کردن ترکیبات لایه اکسیدی در خود، به زیر این لایه نفوذ کرده، مثل منطقه A در لایه خورده شده نمونه (ب) که عمدتاً حاوی ترکیبات و اکسیدهای آهن است و منجر به خوردگی شدید فلز زمینه شده‌اند. این‌طور به نظر می‌رسد که با افزایش زمان عملیات حرارتی سطحی از یک ساعت تا ۵ ساعت، همان‌طور که قبلاً گفته شد، به دلیل زیاد بودن مقدار آهن موجود در آلیاژ نسبت به دیگر عناصر موجود در آن، عملیات ترکیبات و اکسیدهای محافظی مثل NiO ، Cr_2O_3 و...، در سطح لایه اکسیدی نمونه (ب) از حجم بسیار کمتری نسبت به ترکیبات و اکسیدهای آهن برخوردار بوده‌اند. در نتیجه با افزایش بسیار زیاد ترکیبات و اکسیدهای آهن در سطح نمونه (ب)، مقاومت لایه اکسیدی آن در برابر خوردگی در محیط مذکور به شدت کاهش می‌یابد.

از آنجاکه ترکیب کریولیت حاوی مقادیر زیادی از ترکیبات سدیم و فلئور می‌باشد، از این‌رو خوردگی ناشی از فلئورید مذاب سبب حل شدن لایه اکسیدی سطحی محافظ بر روی فولاد فوق شده و یا منجر به از دست رفتن قابلیت حفاظت لایه اکسیدی مذکور خواهد شد [۱۶]. برای درک بهتر مکانیزم خوردگی ایجاد شده در آلیاژها، باید میزان حلالیت اکسیدهای مختلف را در نمک مذاب مورد استفاده، دانست. در جدول ۴، مقادیر متفاوت حلالیت اکسیدهای مختلف در محلول‌های کریولیت - آلومینا در دمای 1010°C ارائه شده است [۱۷ و ۱۸].

(ب)، چسبندگی مناسبی به سطح نمونه نداشته و دارای مقاومت بسیار ضعیفی در برابر حملات شیمیایی ترکیبات خورنده کریولیت مذاب بوده است.

بر اساس جدول ۳، مشخص است که مناطق روشن A در لایه خورده شده نمونه (الف)، اکسیدها و ترکیبات آلیاژ پایه بوده و عمدتاً حاوی ترکیبات آهن، نیکل و مولیبدن آلیاژ زمینه می‌باشند که در این مناطق موجود در نمونه (الف)، اثری از ترکیبات خورنده کریولیت مذاب، مثل فلئور و یا سدیم، مشاهده نشده است. این موضوع نشان می‌دهد که هنوز لایه اکسیدی نمونه (الف) در مدت زمان ۲۰ ساعت از بین نرفته و مقاومت خود را در برابر حملات شیمیایی ترکیبات خورنده کریولیت حفظ کرده است، در حالیکه این مناطق (مناطق روشن A موجود در لایه خورده شده نمونه (الف)) در لایه خورده شده نمونه (ب) مشاهده نشده است. در لایه‌های خورده شده این دو نمونه، تمامی مناطق تیره رنگ حاوی ترکیبات خورنده کریولیت و عمدتاً ترکیبات فلئوریددار و سدیم دار می‌باشند. این مناطق تیره رنگ در نمونه (ب) بسیار بیشتر از نمونه (الف) است، مثل منطقه B در نمونه (ب) که در حقیقت یک لایه بسیار ضخیم از کریولیت در زیر لایه جدا شده از سطح می‌باشد و مناطق E در همین نمونه که به صورت پراکنده در تمامی سطح لایه خورده شده آن به وجود آمده‌اند، در حالیکه در نمونه (الف) مناطق حاوی کریولیت (یعنی مناطق B و D) جزایری با تعدادی انگشت‌شمار در لایه خورده شده تشکیل شده‌اند. تمامی این مشاهدات دلالت بر این دارند که نمونه (الف) رفتار بهتری نسبت به نمونه (ب) در محیط کریولیت مذاب برای مدت زمان ۲۰ ساعت داشته است.

شروع خوردگی در دمای بالا به دلیل گسیختگی لایه اکسیدی محافظ بر روی آلیاژها بوده که نمک مذاب به‌طور مستقیم به فلز زیرلایه نفوذ می‌کند. در خوردگی دمای بالا، معمولاً محصولات واکنش خوردگی به صورت رسوبات اکسیدی در لایه نمک مذاب نزدیک به سطح پراکنده شده و رفته رفته در آن حل خواهند شد. با تهی شدن سطح آلیاژ از اکسیدهای محافظی مثل اکسیدهای کروم، آلومینیوم، نیکل،



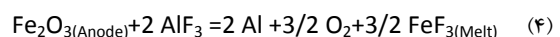
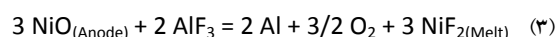
شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه خورده شده نمونه‌های HSLA-100 اکسید شده به مدت: (الف) یک و (ب) پنج ساعت، پس از انجام ۲۰ ساعت آزمایش خوردگی در محیط کریولیت مذاب و در دمای ۹۳۰°C.

جدول ۳: ترکیب مناطق مشخص شده در شکل ۳ بر اساس نتایج حاصل از آنالیزهای EDS

مناطق	A	B	C	D	E
نمونه اکسید شده به مدت ۱ ساعت	مناطق حاوی ترکیبات اکسیدی Ni، Fe و Mo	منطقه حاوی کریولیت	ترکیب آلیاژ پایه	کریولیت نفوذ کرده به درون نمونه حاوی مقادیر Si، Ni و Fe زمینه	-
نمونه اکسید شده به مدت ۵ ساعت	لایه حاوی اکسید Fe	کریولیت نفوذ کرده به زیر لایه اکسیدی حاوی مقادیر Fe	ترکیب آلیاژ پایه	مناطق حاوی اکسید Fe	کریولیت نفوذ کرده به درون نمونه حاوی مقادیر Fe

در اثر انجام این واکنش‌ها، سطح مقاومت خود را در برابر خوردگی از دست داده و چون با حل شدن لایه اکسیدی در نمک مذاب کریولیت، ترکیبات خورنده موجود در کریولیت مستقیماً با سطح نمونه‌ها در تماس هستند، در نتیجه خوردگی نمونه‌ها تشدید می‌شود. اگر آزمایش‌های خوردگی به بیش از ۲۰ ساعت به طول بینجامد، این جزایر خوردگی به تدریج و به طور کامل در محلول حل شده و به همراه آنها مقادیر بیشتری از آلیاژ پایه نیز خورده خواهد شد. بنابراین می‌توان گفت که نمونه (الف) مقاومت بهتری را در شرایط مذکور از خود نشان داده است، زیرا لایه اکسیدی موجود بر روی این نمونه پس از اکسیداسیون سطحی به مدت ۱ ساعت، دارای چسبندگی بیشتری به سطح نمونه بوده و همچنین حاوی مقادیر بیشتری از اکسیدها و ترکیبات مقاوم

همان‌طور که مشاهده می‌شود، اکسیدهای نیکل و آهن به ترتیب کمترین میزان حلالیت را در محیط‌های حاوی کریولیت مذاب دارند. از این رو، می‌توان گفت که ابتدا لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه‌ها رفته رفته در اثر واکنش‌های فلئوریداسیون در این محیط خورنده، از اکسیدهای مقاوم به خوردگی مثل اکسیدهای کروم، آلومینیوم، نیکل و آهن، تهی شده و همان‌طور که اشاره شد، این اکسیدها به صورت جزایری در لایه نمکی اطراف نمونه‌ها پراکنده می‌شوند و خاصیت حفاظتی خود را در برابر خوردگی از دست خواهند داد. برخی از این واکنش‌ها می‌تواند به صورت زیر باشند [۱۹ و ۲۰]:



اکسیدی بر روی نمونه فوق مشاهده نمی‌شود (شکل ۳-الف). البته باید با استفاده از نتایج به دست آمده از آنالیز EDS مناطق مختلف مشخص شده به این نتیجه رسید که ترکیبات کریولیت به زیر لایه اکسیدی نفوذ کرده و با حل کردن این لایه در خود سبب از بین رفتن کامل لایه اکسیدی مذکور پس از گذشت مدت زمان ۲۰ ساعت از آزمایش خوردگی شده‌اند.

بر اساس نتایج به دست آمده می‌توان گفت که در اثر انجام عملیات اکسیداسیون سطحی بر روی فولاد فوق به مدت زمان یک ساعت، در لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح این فولاد ترکیبات و اکسیدهای حاوی آهن، آلومینیوم، نیکل، مس، کروم و سیلیسیم تشکیل شده که از این بین می‌توان به ترکیبات SiO_2 ، Fe_2O_3 ، Al_2O_3 ، $NiCrO_4$ و $CuCr_2O_4$ اشاره نمود. تمامی این ترکیبات مقاومت بالایی در برابر خوردگی در دمای بالا دارند، اما همه آنها دارای حلالیت کمی در محیط کریولیت مذاب هستند. از این رو، با توجه به پیوستگی هر کدام از لایه‌های اکسیدی فوق و مقدار آنها در لایه اکسیدی نمونه‌های اکسید شده می‌توان در مورد مقاومت این فولاد در برابر حملات شیمیایی ترکیبات خورنده کریولیت مذاب اظهار نظر نمود.

بر اساس نتایج به دست آمده از آزمایش‌های خوردگی این فولاد می‌توان گفت که به دلیل عدم تناسب حجم اکسیدها با فلز زمینه در نمونه اکسید شده به مدت زمان ۱ ساعت، پوسته دچار ترک شده [۲۱] که این مطلب بر اساس نتایج حاصل از آنالیز EDS لایه‌های اکسیدی نمونه فوق اثبات شده بود.

با توجه به نتایج حاصل از آزمایش‌های خوردگی نمونه‌های فوق، به نظر می‌رسد که در این فولاد (در اولویت اول) کریولیت از میان ترک‌های موجود در لایه اکسیدی نمونه‌ها نفوذ کرده و به زیر لایه می‌رسد که در این حالت لایه‌های اکسیدی در میان انبوهی از کریولیت گرفتار می‌شوند. سپس به آرامی در کریولیت حل می‌شوند، به طوری که در نهایت برخی از این اکسیدها (عمدتاً اکسیدهای آهن) که انحلال بیشتری در این محیط خورنده داشته و پایداری کمتری دارند، به صورت جزایری در کریولیت باقی می‌مانند که در صورت

به خوردگی مثل نیکل، کروم و مولیبدن، به همراه آهن نسبت به نمونه (ب) است.

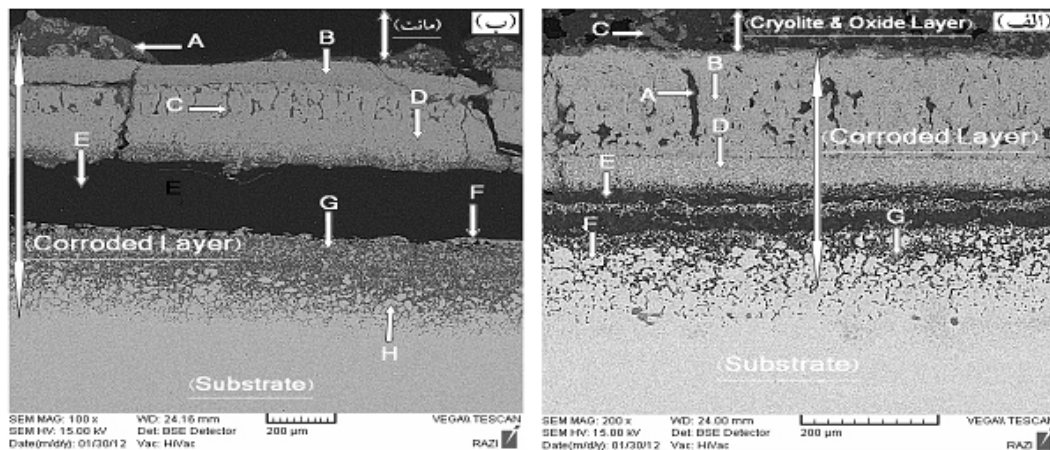
جدول ۴: حلالیت اکسیدهای مختلف در مذاب‌های

کریولیت و کریولیت - آلومینا در دمای $1010^{\circ}C$ [۱۸]

Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Cu ₂ O	CuO	NiO	نوع اکسید
0.7	0.8	5.6 5.5	0.38 0.28	1.1	1.0 0.41	حلالیت در کریولیت (wt%)
-	0.23 0.4	3.0	0.23	0.44	0.08 0.09	حلالیت در کریولیت + ۵ درصد وزنی آلومینا (wt%)

۳-۳ مکانیزم خوردگی نمونه‌های اکسید شده HSLA-100 در نمک مذاب کریولیت

به دلیل اینکه از بین دو نمونه فوق، نمونه (الف) رفتار بهتری در محیط کریولیت مذاب داشت، به منظور یافتن یک مکانیزم مناسب برای خوردگی این آلیاژ در محیط مذکور، دو نمونه دیگر از این فولاد در همان شرایط نمونه (الف) عملیات حرارتی سطحی شده و در دو زمان متفاوت ۱ و ۵ ساعت در همان شرایط مرحله قبل تحت آزمایش‌های خوردگی قرار گرفتند که تصاویر SEM لایه خورده شده این دو نمونه در شکل ۴ نشان داده شده و در جدول ۵ نیز ترکیب مناطق مشخص شده در شکل ۴ ارائه شده است. همان‌طور که در شکل‌های (۳-الف) و ۴ مشاهده می‌شود، رفته رفته با افزایش زمان آزمایش خوردگی، لایه اکسیدی موجود بر روی نمونه اکسید شده فوق در مذاب کریولیت حل می‌شود. در این تصاویر کاملاً مشخص است که لایه اکسیدی موجود بر روی نمونه مذکور پس از گذشت ۱ ساعت از آزمایش خوردگی، در اثر نفوذ ترکیبات کریولیت مذاب به زیر آن در حال جدا شدن از روی سطح نمونه بوده و پس از گذشت ۵ ساعت از آزمایش خوردگی، این لایه به‌طور کامل از روی سطح جدا شده و در نهایت پس از گذشت ۲۰ ساعت از آزمایش خوردگی، با حل شدن کامل این لایه اکسیدی درون محلول کریولیت مذاب، عملاً دیگر اثری از این لایه



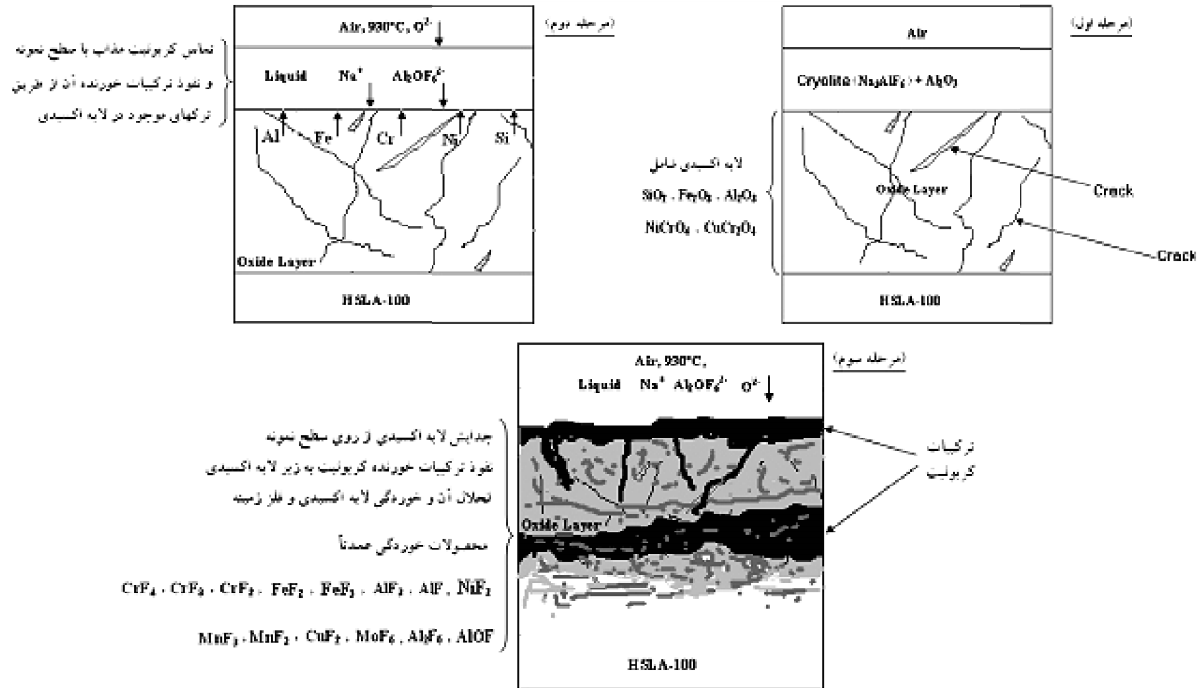
شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه خورده شده نمونه‌های HSLA-100 اکسید شده به مدت ۱ ساعت، پس از انجام: (الف) ۱ و (ب) ۵ ساعت آزمایش خوردگی در محیط کریولیت مذاب در دمای ۹۳۰°C.

جدول ۵: ترکیب مناطق مشخص شده در شکل ۴ بر اساس نتایج حاصل از آنالیزهای EDS

مناطق	A	B	C	D	E	F	G	H
نمونه خورده شده به مدت یک ساعت	کریولیت نفوذ کرده به درون لایه اکسیدی حاوی مقدار Fe	لایه حاوی اکسید Fe و مقدار Al	مناطق حاوی اکسیدهای Al و Fe	لایه حاوی ترکیبات Fe، Al و Ni	کریولیت نفوذ کرده به زیر لایه اکسیدی	ترکیب آلایژ پایه	ترکیب آلایژ پایه حاوی مقداری کلر	-
نمونه خورده شده به مدت پنج ساعت	منطقه حاوی کریولیت	لایه حاوی ترکیبات Al و Fe	کریولیت نفوذ کرده به درون لایه اکسیدی حاوی مقدار Fe	لایه حاوی اکسید Fe	ترکیب مانت	ترکیب آلایژ پایه	کریولیت نفوذ کرده به درون نمونه حاوی مقدار Fe	ترکیب آلایژ پایه

نمونه مذکور می‌کند. در این مرحله در اثر واکنش لایه اکسیدی با ترکیبات خورنده کریولیت، رفته رفته اکسیدهای تشکیل شده بر روی سطح نمونه در محلول حل شده و این ترکیبات خورنده از طریق ترک‌های موجود در لایه اکسیدی نمونه فوق به زیر لایه اکسیدی نمونه نفوذ کرده و منجر به خوردگی شدید نمونه فوق شده‌اند. در مرحله سوم نشان داده شده در این شکل نیز نفوذ ترکیبات خورنده کریولیت از طریق ترک‌های موجود در لایه اکسیدی به زیر لایه فلزی را می‌توان مشاهده نمود که در اثر انحلال لایه اکسیدی در ترکیبات خورنده کریولیت، جزایر خاکستری رنگ که نشان دهنده مناطق حاوی اکسیدهای عناصر موجود در آلایژ فوق است، به وجود آمده‌اند.

ادامه آزمایش خوردگی، کاملاً در کریولیت حل شده و منجر به از بین رفتن نمونه خواهند شد. شکل ۵ شماتیک مکانیزم خوردگی رخ داده در حین آزمایش‌های خوردگی نمونه اکسید شده فوق را به صورت کلی نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، در مرحله اول، نمونه اکسید شده در تماس با مخلوط جامد کریولیت می‌باشد که هنوز به صورت مذاب نبوده و خوردگی در نمونه مشاهده نمی‌شود. در این شکل ترک‌های بسیار زیاد موجود در لایه اکسیدی نمونه فوق نیز نشان داده شده است. در مرحله دوم، درجه حرارت تا دمای مورد نظر افزایش یافته و در این حالت کریولیت جامد در تماس با نمونه ذوب شده و ترکیب کریولیت به دو یون Na^+ و $Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ تجزیه شده و شروع به نفوذ به درون لایه اکسیدی



شکل ۵: شماتیک مکانیزم خوردگی نمونه HSLA-100 اکسید شده در محیط کریولیت مذاب.

۴- نتیجه گیری

✓ به دلیل ایجاد ترک‌های زیاد در لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح فولاد فوق و چسبندگی نامناسب این لایه به سطح، به دلیل ایجاد حجم بسیار زیادی از ترکیبات آهن در لایه اکسیدی آن و ضعف‌های زیاد این فولاد برای کاربرد در محیط کریولیت مذاب، حتی در صورت تغییر در زمان عملیات اکسیداسیون سطحی و شرایط دیگر انتظارات را برآورده نخواهد کرد.

✓ مکانیزم خوردگی ایجاد شده در نمونه‌های اکسید شده فوق در نمک کریولیت مذاب، عمدتاً در اثر نفوذ ترکیبات خورنده کرپولیت از طریق ترک‌های موجود در لایه اکسیدی نمونه‌ها به زیر آن‌ها و انحلال تدریجی اکسیدهای حاوی آهن که انحلال بیشتری در این محیط دارند، بوده و با افزایش زمان آزمایش خوردگی، این اکسیدها به صورت جزایی در کریولیت مذاب باقی مانده و در نهایت منجر به خوردگی شدید نمونه‌ها می‌شود.

✓ لایه اکسیدی سطحی تشکیل شده بر روی فولاد HSLA-100 از چسبندگی و تراکم نامناسبی بر روی سطح برخوردار می‌باشد و در آنها ترکیبات و اکسیدهای مقاوم به خوردگی، مانند Cr_2O_3 , NiO ، ترکیبات حاوی منگنز و مولیبدن (به دلیل حجم کمتر این عناصر نسبت به آهن زمینه) بسیار کم تشکیل می‌شوند.

✓ در فولاد HSLA-100 در اثر انجام عملیات اکسیداسیون مناسب، فازهای حاوی آهن مثل Fe_2O_3 به همراه ترکیبات حاوی Al و Cu , Cr , Ni در لایه اکسیدی ایجاد شده بر روی سطح آن تشکیل شده که می‌توانند در برابر حملات شیمیایی ترکیبات خورنده کرپولیت مذاب مقاومت کنند.

✓ فولاد HSLA-100 اگر به منظور یک لایه اکسیدی محافظ بر روی آن در مدت زمان ۱ ساعت و کمتر از آن عملیات حرارتی سطحی شود، مقاومت به خوردگی نسبتاً مناسبی را در محیط کریولیت مذاب در مدت زمان ۲۰ ساعت از خود نشان خواهد داد.

مراجع

1. C.M. Hall, "Process of Reducing Aluminum From Its Fluoride Salts by Electrolysis", US Patent No. 400,664, (1889).
2. J. Thonstad and E. Olsen, "Cell Operation and Metal Purity Challenges for the Use of Inert Anodes", JOM, (2001), 36-38.
3. R.P. Pawlek, "Inert Anodes: An Update", TMS Light Metals, (2002), 449-456.
4. R.P. Pawlek, "Inert Anodes: Research, Development and Potential", Light Metals Ago, 60 (1-2)(2002), 50-55.
5. V.A. Blinov, et al., "Inert Anodes: Advantage, Problems and Economic Analysis of Implementation", 7th International Conference on Aluminum of Siberia, Krasnoyarsk, September 2001, 72-80.
6. D.A. Simakov, et al., "Inert Anodes for the Electrolytic Production of Aluminum", Tsvetnye Metally, 76 (12)(2001), 95.
7. O. Crottaz and J.-J. Duruz, "Nickel-Iron Alloy-Based Anodes for Aluminum Electrowinning Cells", International Patent WO No. 00/06804, (2000).
8. V. de Nora and J.-J. Duruz, "Slow Consumable Non-Carbon Metal-Based Anodes for Aluminum Production Cells", International Patent WO No. 00/06805, (2000).
9. D.R. Sadoway, "Inert Anodes for the Hall-Heroult Cell: the Ultimate Materials Challenge", the Center for Research and Technology Development of the American society of Mechanical Engineers at the request of the Office of Industrial Technology of the U.S. Department of Energy, (1999).
10. D.R. Sadoway, "Advanced Materials for the Energy Efficient Production of Aluminum", Final Report by Massachusetts Institute of Technology to US.DOE, 13053-9(1994).
11. D.T. Llewellyn and R.C. Hudd, Steels: Metallurgy and Applications, 1998, Oxford, Butterworth-Heinemann.
12. Galasiu, R. Galasiu and C. Nicolescu, "Metallic Inert Anodes for Aluminum Electrolysis, Molten Salts and Ionic Liquids", John Wiley and Sons, (2010), 123-131.
13. Y. Zhu, Y. He and D. Wang, "Fe-30Ni-5NiO Alloy as Inert Anode for Low-Temperature Aluminum Electrolysis", JOM Vol. 63, No. 5(2011), 45-49.
14. P. Spacu, C. Gheorghiu, M. Stan and M. Brezeanu, "Inorganic Chemistry", Technical Publishing House, Bucharest, Romania, (1978).
15. T.S. Sidhu, S. Prakash and R.D. Agrawal, "Hot Corrosion and Performance of Nickel-Based Coatings", Current Science Vol. 90, No. 1(2006), 41-47.
16. L.C. Olsen, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin-Madison, 2009.
17. T.E. Jentoftsen, Ph. D. Thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2000.
18. J. Thonstad, P. Fellener, G.M. Haarberg, J. Hives, H. Kvande and A. Sterten, "Aluminum Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Heroult Process", 3rd Edition, Aluminum-Verlag, Dusseldorf, 2001.
19. H. Xiao, Ph. D. Thesis, Norwegian Institute of Technology, 1993.
20. H. Zhang, V. de Nora and J. A. Sekhar, "Materials Used in Hall-Heroult Cell for Aluminum Production", A Publication of TMS Minerals, Metals and Materials, (1994).
21. Galasiu, R. Galasiu, J. Thonstad, "Inert Anodes for Aluminum Electrolysis", Düsseldorf, Germany, Aluminum-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, 1st Edition, pp. 3-157, (2007).