# بررسی مورفولوژی پوسته اکسیدی تشکیل شده بر روی آلیاژ Ni-11Fe-10Cu-6Al و مقاومت به خوردگی آن در محیط کلرید کلسیم مذاب

محمود براتی '\*، کوروش جعفرزاده'، رشید مهدوی"

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد ، دانشکده مواد و فرایندهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر ۲ دانشیار ، دانشکده مواد و فرایندهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر ۳ محقق، دانشکده مواد و فرایندهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر \* نویسنده مسئول: m.barati85@gmail.com

تاريخ دريافت: ١٣٩٣/٠٨/٠٣ تاريخ پذيرش: ١٣٩٣/٠٩/١٨

#### چکیدہ:

یکی از مهمترین نقایص استخراج الکتروشیمیایی FFC-Cambridge، استفاده از آندهای گرافیتی و به تبع آن تولید گازهای گلخانهای <sub>2</sub>CO/CO میباشد. استفاده از آندهای خنثی بهترین روش برای مقابله با این نقص به شمار میرود. در این راستا آندهای فلزی خنثی پایه نیکلی با ترکیب Ni-11Fe-10Cu-6Al در این فرآیند مورد استفاده و رفتار خوردگی آنها مورد مطالعه قرار گرفت. پس از انجام عملیات اکسیداسیون سطحی در دمای C<sup>0</sup>-00 در این فرآیند مورد استفاده و رفتار خوردگی آنها مورد مطالعه قرار گرفت. پس از انجام عملیات اکسیداسیون سطحی در دمای C<sup>0</sup>-00 در این فرآیند مورد استفاده و رفتار خوردگی آنها مورد مطالعه قرار گرفت. پس از انجام عملیات اکسیداسیون سطحی در دمای C<sup>0</sup>-00 در این فرآیند مورد استفاده و رفتار خوردگی آنها مورد مطالعه قرار گرفت. پس از انجام عملیات با استفاده از تصاویر MSC و Star در این آندها به تر تیب با استفاده از تصاویر MSC و Star در مای CO/Ni و به مدت ۱۰۰ ساعت، مورفولوژی و ترکیب لایههای اکسیدی تشکیل شده بر روی این آندها به تر تیب با استفاده از تصاویر MSC و Star در مای CO/Ni و به مدت ۱۰۰ ساعت، مورفولوژی و ترکیب لایههای اکسیدی تشکیل شده بر روی این آندها به تر تیب با استفاده از تصاویر MSC و Star در مای Star در مای Star در Star در مدت انداده از تصاویز Star در مدت به منون و ترک محموس با استفاده از تصاویز AL (وی این آندهای Star در مدت زمانهای ۶ و ۶۰ ساعت در راکتور Star در آن کاند (Star در منار Star در مدت زمانهای ۶ و ۶۰ ساعت در راکتور Star که در آن کاند در پنار در منار ایک (وی تبلیزه شده است، استفاده شد. همچنین به منظور بررسی تأثیر پیش اکسیداسیون بر رفتار خوردگی این آلیاژ، از یک آند اکسید نشده نیز به مدت ۶۱ ساعت استفاده شده در و مای خوردگی تمامی آنده از تصاویر Star در راناین در پر تورد Star در راناین در مقایسه با از در تانده در مدت ۶۰ مینان در مای می تود که آند اکسیداسیون بر رفتار خوردگی این آلیاژ، از یک آند اکسید نشده نیز به مدت ۶۱ ساعت استفاده شده و رفتار خوردگی تمامی آنده از تصاویر ایسی در این در مقایسه با آند خوردگی تای با در باز در مده این این در مای در رانای در مده می در مای در مرون در مده در مای در مده در مده در مده در مده در مده در مای در مده در مده در مده در مای در مده در مده در

كلمات كليدى: خوردكى، آند خنثى، FFC-Cambridge، آلياژ پايه نيكل.

## Morphologic study of oxide film formed on Ni-11Fe-10Cu-6Al alloy and its corrosion resistance in molten calcium chloride

M. Barati<sup>\*1</sup>, K. Jafarzadeh<sup>2</sup>, R. Mahdavi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> MS student, Malek-Ashtar University of Technology

<sup>2</sup> Associate Professor, Malek-Ashtar University of Technology

<sup>3</sup> Researcher, Malek-Ashtar University of Technology

\* Corresponding Author: m.barati85@gmail.com

Submission: 2014, 10, 25 Acceptance: 2014, 12, 09

#### Abstract:

Evolution of greenhouse gases on graphite anodes is the most important problem in electrochemical extraction of Ti by FFC method. This can be removed by utilizing of inert anodes. In this research the corrosion behavior of Ni-11Fe-10Cu-6Alalloy as a candidate for inert anode has been investigated. The alloy was oxidized at 1000 oC for 100 hrs. The morphology of the oxide layer was evaluated by SEM and its composition was studied by EDS and XRD analysis methods. The alloys after preoxidation were exposed to corrosion in FFC electrolysis cell for 4, 16 in which the TiO<sub>2</sub> cathode was polarized in the potential of -1.6 Vgraphite. In addition a sample of above mentioned alloy was exposed to above mentioned conditions without preoxidation for comparison. The anodes were analysed by SEM and XRD studies after corrosion. The studies showed that peroxided alloys has the weakest corrosion resistance in molten calcium chloride salt. The results indicated that oxidation of the alloy can not produce a uniform and dense oxide layer. Therefore the anode without oxidized layer showed better corrosion behavior.

Keywords: Corrosion, Inert anode, FFC-Cambridge, Ni-based alloy.

۱ – مقدمه

در حال حاضر اصلي ترين روش استخراج تيتانيم، روش حرارتي كرول (Kroll) ميباشد. از همان ابتدا بالا بودن ميزان مصرف انرژی در این روش مهمترین نقص آن محسوب میشد. بدین ترتيب تحقيقات وسيعي در زمينه ابداع يك روش الكتروشيميايي (به دلیل راندمان بهتر) صورت گرفت و به پیدایش روشهای الكتروشيميايي استخراج تيتانيم انجاميد. يكي از اين روشها، روش FFC-Cambridge بود که توسط سه تن از دانشمندان دانشگاه کمبریج (درک فری، تام فارتینگ و جرج چن ) در سال ۱۹۹۶ ابداع شد. این روش الكتروشيميايي با وجود برخورداري از برخي مزايا از جمله: بهبود راندمان، كاهش آلودگی محصول، دارای برخی نقایص نیز میباشد که عمدهترین آنها استفاده از آند گرافیتی است که مصرفي بوده و مشكلات زيست محيطي متعددي ايجاد مي كنند[۱]. استفاده از آندهای خنثی راه حلی مناسب به منظور رفع این عیب به شمار می رود. پیش از این در استخراج الکتروشیمیایی آلومینیوم مطالعات جامعي بر روى آندهاي خنثي صورت گرفته است و امكان الگوبرداری از آنها را در این روش میسر ساخته است[۲]. به طور کلی آندهای خنثی می توانند سرامیکی، سرمتی و یا فلزی باشند، اما از دیرباز، دو ویژگی مقاومت به خوردگی و هدایت الکتریکی به عنوان چالش هایی فراگیر در اکثر آندهای خنثی مطرح بودهاند. در خصوص صنعت الکترولیز آلومینیوم که با چالش های مشابهی در گیر میباشد، مطالعات متعددی صورت گرفته و در برخی از صنایع معتبر توليدي آلومينيوم در دنيا كاربردي شده است. در استخراج تيتانيم به روش FFC تاکنون از آندهای خنثی با پایه SnO<sub>2</sub> [۳]، سرامیکهای رسانا از جمله فازهای مگنلی و تیتانات کروم [۴]، و همچنین تر کیبات حاوی روتنیوم از جمله روتانات کلسیم به عنوان آند خنثی استفاده شده است[۵]. آند خنثی با ترکیب Ni-Fe-Cu-Al یکی از آندهای مورد استفاده در استخراج الكتروشيميايي آلومينيوم ميباشد كه نتايج قابل قبولي نیز ارائه نموده است. با توجه به میزان خوردگی به مراتب کمتر در کلرید کلسیم مذاب(در روش FFC) نسبت به کریولیت مذاب (در روش هال- هرولت)، می توان رفتار مناسبی برای آن پیش بینی نمود. همچنین می توان با انجام عملیات پیش اکسیداسیون و ايجاد يک لايه محافظ سراميکي اکسيدي بهبود رفتار خوردگي را مورد بررسي بهتر و جامع تري قرار دادلايه اكسيدي تشكيل شده بر روى اين آلياژ، علاوهبر اينكه داراي مقاومت به خوردگي و هدايت الکتریکی مناسبی در دمای فرآیند(۹۶۰°۹۶) خواهد بود، قابلیت ترميم خودبخودي در حين فرآيند احياء را نيز دارد[٨-۴].

الذا در این مقاله ضمن بررسی عملکرد آندهای خنثی با ترکیب

Ni-11Fe-10Cu-6Al در محیط کلرید کلسیم مذاب، اثر پیش اکسیداسیون آن نیز بر رفتار خوردگی این آند مورد مطالعه قرار گرفته است.

### ۲- روش تحقيق:

۲-۱- ریخته گری و آمادهسازی نمونه ها: ابتدا آلیاژ مورد مطالعه با ترکیب Ni-11Fe-10Cu-6Al در یک کوره القایی در محیط خلأ با فشار ۲ میلیبار و دمای ۲۰۰۰ ریخته گری شده و به منظور بررسی میزان عناصر موجود در آلیاژ ریخته شده، ترکیب آلیاژ با استفاده از آنالیز ICP مورد بررسی قرار گرفت. آندهای ساخته شده استوانهای شکل، با قطر ۱۶ میلیمتر و ارتفاع ۷ سانتیمتر بود. فرصهای کاتد نیز مخلوطی از پودر TiO با خلوص ۹۸٪ همراه فرصهای کاتد نیز مخلوطی از پودر PVA بود که با استفاده از فشار با ۱۰٪ ماده تخلخل ساز و چسب PVA بود که با استفاده از فشار برای بررسی ترکیبات اکسیدی تشکیل شده در اثر اکسیداسیون برای بررسی ترکیبات اکسیدی تشکیل شده در اثر اکسیداسیون سطحی به صورت قرصهایی با قطر ۱۶ میلیمتر و ارتفاع ۳ میلیمتر از طریق تراشکاری و وایرکات به ترتیب به منظور استفاده در آنالیزهای HCP،XRD و Cox

۲-۲-عملیات اکسیداسیون سطحی و بررسی لایه اکسیدی تشکیل شده: نمونه های آماده شده به مدت ۱۰۰ ساعت در دمای ۲۰۰۰ قرار داده شدند. ترکیبات ایجاد شده در اثر اکسیداسیون سطحی از طریق آنالیز XRD با استفاده از دستگاه مدل D4 شناسایی و با استفاده از نرم افزار DIFFRACT PLUS مورد تحليل قرار گرفت. همچنين با مشاهده تصاویر SEM و آنالیزهای EDS تهیه شده از مقطع عرضی آندها که با استفاده از دستگاه مدل VEGATESCAN-LM بدست آمده بود، به ترتیب مورفولوژی لایه اکسیدی و میزان عناصر موجود در نواحی تحت تأثیر اکسیداسیون سطحی مورد مطالعه قرار گرفت. ۲-۳-استفاده از آندها در راکتور FFC و بررسی رفتار خوردگی آنها: در استخراج الکتروشیمیایی به روش FFC، از الکترولیت کلرید کلسیم مذاب در دمای C°۹۶۰ استفاده شد که طی یک فرآیند آبگیری ۲۴ ساعته، در یک سیکل دمایی در محدوده C<sup>۰</sup>۰° تا ۹۶۰°C از پودر کلرید کلسیم جامد تولید شده بود. در هر مرحله از فرآيند احياء الكتروشيميايي دو قرص كاتد تحت پتانسيل ثابت 1/۶- ولت نسبت به الكترود مرجع گرافیت پلاریزه شد. تغییرات حاصل از احیاء الکتروشیمیایی بر مورفولوژی سطح آندهای اکسید شده و اکسید نشده، با استفاده از تصاویر SEM و آنالیزهای EDS و X-ray map مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث:

۳-۱-۳ بررسی ساختاری آندها پس از اکسیداسیون سطحی: ترکیب آلیاژ ریخته گری شده با استفاده از آنالیز ICP مشخص و در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول۱– درصد وزنی عناصر موجود در آلیاژ ریختهشده.

Al	Cu	Fe	Ni
8/17 <u>+</u> 1/18	٩/٢٢ <u>+</u> ٠/١	٩/٣٩ <u>+</u> ٠/١	۷۳/۱۶ <u>+</u> ۰/۷

نتایج آنالیز XRD ارائه شده در شکل ۱ نشان می دهد که لایه اکسیدی ایجاد شده بر روی آلیاژ فوق از ترکیبات متنوعی از جمله؛ FeNi<sub>4</sub> و NiO، NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و TeNi که در این میان اکسید آلومینیوم (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) و فریت نیکل (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) تأثیر گذارترین آنها بر رفتار خوردگی بوده و سایر ترکیبات تأثیر

چنداني بر بهبود خواص خورد کې نخواهند داشت[۹]. تر کیب اسپینلی فریت نیکل از واکنش بین NiO و Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در دماهای بالاتر از °۶۵۰° به وجود می آبد و طبق بر رسی های به عمل آمده از ترکيبات مناسب جهت بهبود رفتار خوردگی در نمکهای حاوی يون كلر به شمار مي رود [١٠]. همچنين با مشاهده تصوير SEM ارائه شده در شکل۲، می توان دریافت لایه اکسیدی ایجاد شده پس





شكل ۱– طيف XRD بدست آمده از سطح آلياژ اكسيد شده Ni-11Fe-10Cu-6Al.

و D (نشان داده شده در شکل۲). A، B، C و A، B، C	جدول ۲– آنالیز EDS مربوط به نقاط
--	----------------------------------

0	Al	Cu	Fe	Ni	عناصر
-	r/8v	٩/٢٣	۱۰/۸۵	VD/88	درصد وزنی(نقطه A)
۴۵/۸۹	11/01	۶/۵۷	21/22	٨/٨٠	درصد وزنی(نقطه B)
4/41	١٧/٨٩	۱۵/۳۹	٧/٣٧	۵۴/۹۴	درصد وزنی(نقطه C)
٣/١٠	71/17	17/97	٧/۶٨	۵۵/۰۸	درصد وزنی(نقطه D)



شکل ۲- پوسته اکسیدی تشکیلشده در سطح آلیاژ Ni-11Fe-10Cu-6Al.

نکته حائز اهمیت در اینجا مکانیزم تشکیل اکسید آلومینیوم میباشد که منجربه ترکدار شدن این لایه میشود[۱۲]. با توجه به شکل۳ میتوان علت این امر را به هم پیوستن جزایر اولیه مملو از Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> دانست و ترکهای ایجاد شده را به مرز مشترک این جزایر پس از پیوستن به یکدیگر نسبت داد.

با توجه به ترکیب آلیاژ Ni-11Fe-10Cu-6Al، علاوه بر ترکیبات شناسایی شده بر روی سطح آلیاژ توسط آنالیز XRD، Cu<sub>2</sub>O، FeO، Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO، CuO، CuO، FeO، Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO، CuO، احتمال تشکیل ترکیبات NiO، CuF<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و ورد دارد. در این میان دAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, داتر اکسیداسیون و بود دارد. در این میان دAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> میاشند که مکانیزم اکسیداسیون نیمه هادی های کمبود فلز نوع P میاشند که مکانیزم اکسیداسیون یک پوسته تکفاز است[۲۰٫۳۸۲]. لازم به ذکر است همانگونه که گفته شد، به طور همزمان و با نفوذ اکسیژن از طریق جاهای خالی کاتیونی به درون آلیاژ، اکسیداسیون داخلی نیز به وقوع می پیوندد. و مس تشکیل شده و به سمت بیرون نفوذ می کنند و بر روی سطح

در معرض آنیون اکسیژن قرار گرفته و اکسیدهای مربوطه در فصل مشترک اکسید – گاز تشکیل می شوند[۲]. ۲-۳- بررسی ساختاری آندها پس از استفاده در راکتور FFC: در شکل ۱ مشاهده شد که سطح آلیاژ فوق پس از اکسیداسیون و قبل از استفاده در راکتور FFC، با یک لایه غنی از فریت نیکل و FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> پوشیده شده بود، اما با مشاهده شکل۵- الف و ۵- ب که به ترتیب مربوط به سطح مقطع آندها پس از استفاده در راکتور

FFC در زمان های ۴ و ۱۶ ساعت می باشد، تنها یک لایه متخلخل بر روی سطح هر دو آند باقی مانده است، این روند در آند اکسید نشده پس از ۱۶ ساعت استفاده در راکتور FFC (شکل ۵- ج) نیز قابل مشاهده است. به منظور بررسی میزان تغییرات در ساختار آلیاژ پس از انجام احیاء الکتروشیمیایی به روش FFC، از تمامی نواحی تحت تأثیر خوردگی آندها آنالیز EDS تهیه شده و نتایج حاصل از آن در تأمی نواحی تحت تأثیر خوردگی در آند خنثی تغییرات محسوسی در میزان عناصر آلیاژی رخ داده است. میزان این تغییرات در آند استفاده شده به مدت ۴ ساعت به نسبت سایر آندها به دلیل زمان استفاده کو تاهتر، کمتر بوده و تنها کاهش درصد وزنی آلومینیوم و می چوان با تشکیل ترکیبات اکسیدی به ویژه ما20 مرتبط دانست.

تصویر شماتیک سیستم مورد استفاده در شکل ۴ ارائه شده است. در آند اکسیدشده مورد استفاده به مدت ۱۶ ساعت نیز کاهش درصد وزنی عناصر از ناحیه II به ناحیه III (نزدیکتر به سطح) در نیکل، آهن و مس قابل مشاهده است، اما تغییرات درصد وزنی آلومینیوم در ناحیه III افزایشی بوده است که با توجه به افزایش میزان اکسیژن در اینجا، همانند آند قبل می توان تشکیل در Al<sub>2</sub>O را حتمی دانست. افزایش درصد وزنی کلر نیز نفوذ آنیون کلر و تشکیل ترکیبات کلریدی در لایه زیرین آند را به اثبات می ساند. روندی مشاهده این آند، برای آند اکسیدنشده با زمان استفاده برابر نیز مشاهده می شود، با این تفاوت که در آند اکسید نشده با توجه به شکل ۵، ضخامت ناحیه



شکل ۳- نمای کلی مکانیزم اکسیداسیون آلیاژ Ni-Fe-Cu-Al پس از ۱۰۰ ساعت.



شکل ٤- نمای کلی سیستم FFC.



L ....





شکل ۵– تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع آند خنثی با تر کیب Ni-11Fe-10Cu-6Al اکسیدشده استفاده شده در راکتور FFC؛ الف) به مدت ٤ ساعت، ب) به مدت ۶ ساعت، ج) آند اکسید نشده به مدت ۶

نواحي ویژگی آند Cl 0 Al Fe Ni Cu Π آند خنثی اکسیدشده – ۴ ساعت ۸/۴ ۸۱/۴ ۱/٣ ۲/۵ ۵/۲ III ۱/۳۲ 3/91 1/41 ٣/٢١ 10/95 3/83 Π آند خنثی اکسیدشده – ۱۶ ساعت 4/44 ٩/٧۵ ٣/٣٩ 3/81 ۲/۸۱ 14/84 Ш ۲/۰۴ VY/4Y آند خنثی اکسیدنشده – ۱۶ساعت 7/74 4/11 ٣/٣٩ Π

جدول ۳– آنالیز EDS مربوط نواحی تحت تأثیر خوردگی آندهای خنثی (نشان داده شده در شکل٤).

تحت تأثیر خوردگی کاهش یافته و منطقه تحت تأثیر خوردگی نیز به کلی از آلومینیوم تخلیه شده است.

براساس مطالعات انجام شده بر روی مکانیزم خوردگی لایه فریت نیکل تشکیل شده بر روی زیرلایه فلزی در نمکهای کلریدی به ویژه کلریدکلسیم در دماهای بالا[۱۷،۱۶]، به دلیل وجود اختلاف در ضریب انبساط حرارتی موجود بین این لایه سرامیکی و زیرلایه فلزی حتی میتواند پیش از قرار دادن درون نمک مذاب دچار ترک خوردگی شده و پس از قرار گرفتن درون نمک مذاب با نفوذ الکترولیت از این طریق واکنش کلریدکلسیم مذاب با فریت نیکل (واکنش ۱)، منجربه کلریناسیون آن می گردد. واکنش مورد بحث به قرار زیر است:

 $NiFe_2O_4(s) + 4Cl_2 = NiCl_2(s) + 2FeCl_3(g) + 2O_2(g)$  (1)

علاوه براین می بایست حضور ترکیب FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> در لایه مملو از فریت نیکل را نیز عامل مخربی در مورفولوژی پوسته اکسیدی در مواجهه با نمک مذاب دانست[۱۶]. با توجه به واکنش(۱) می توان دریافت که نیکل و آهن موجود در فریت نیکل، پس از کلریناسیون به کلریدهای نیکل و آهن تبدیل میشوند. طبق بررسیهای به عمل آمده[1۷] محصولات کلریدی به وجود آمده در اثر فرآیند احیاء الكتروشيميايي، تركيبات فرّاري ميباشند. بدين ترتيب كلريد آهن به صورت گازی ترکیب آند را ترک می کند و کلرید نیکل نیز وارد الكتروليت خواهد شد. در لايه اكسيدي متخلخل تشكيل شده (ناحيه II و III) که در شکل۵ نمایش داده شده است تفاوت محسوسی در میزان خلل و فرج این دو ناحیه مشاهده می شود. این منطقه که در اثر تماس با نمک مذاب و اکسیداسیون شدید سطحی تشکیل شده است از انتقال کاتیونها به سطح به منظور تشکیل ترکیبات اکسیدی ایجاد شده است و با افزایش جایگزینی نیکل و آهن با اکسید آلومینیوم از میزان خلل و فرج (در ناحیه II) کاسته شده و دانسیته لایه اکسیدی متخلخل افزایش خواهد یافت[16] و می توان مکانیزم خوردگی فوق را همانند خوردگی داغ سوپر آلیاژهای پایه نیکل دانست[۱۸]. در نتیجه با مکانیزم تشریح شده اختلاف دانسیته

قابل ملاحظهای بین ناحیه II و III وجود خواهد داشت. همین روند را میتوان برای ترکیبات FeNI<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و FeNi نیز در نظر گرفت. واکنش کلریناسیون این ترکیبات به قرار زیر است:

 $FeAl_2O_4(s) + 3 Cl_2 = AlCl_3(s) + FeCl_3(g) + 2 O_2(g)$  (Y)

 $FeNi_{3}(s) + 4 Cl_{2} = 3 NiCl_{2}(s) + FeCl_{3}(g)$ (\*)

 $Al_2O_3(s) + 3Cl_2 = 2AlCl_3(s) + 3/2O_2(g)$  (\*)

بامشاهده واکنش های (۲)، (۳) و (۴) می توان دریافت تمامی محصولات کلریناسیون این دو ترکیب عمدتاً فرّار بوده و به محض تماس با آنیون کلر در الکترولیت حل خواهند شد[۱۶]. لازم بهذکر است کلرید آلومینیوم معمولاً در نقاطی که فشار اکسیژن در رسوب به درجات پایین نزول کرده است، تشکیل می شود. این کلرید پس از تشکیل، آلیاژ را ترک نموده و به نواحی که از فشار اکسیژن بالاتری بر خوردارند منتقل شده و به اکسید غیر محافظ تبدیل خواهد شد. محصولات خوردگی معمولاً بوسیله ناحیه ای از آلیاژ که ترکیبی از اکسیدهای داخلی همراه با مقداری تخلخل می باشند، جدا می شوند[۸].

. در ادامه تشریح مکانیزم تشکیل نواحی متخلخل می توان گفت در ناحیه I توزیع کلر به صورت تدریجی می باشد، این روند را می توان نشانه مراحل آغازین نفوذ یون کلر و تشکیل محصولات خوردگی است. طبق بررسی های به عمل آمده [۱۹،۱۴] روند مشاهده شده را می توان بدین صورت تشریح نمود که با انتقال کاتیونها از داخل آند به بیرون و تشکیل اکسیدهای فلزی در لایه اکسیدی متخلخل در اثر مجاورت با آنیون اکسیژن، فرآیند کلریناسیون این اکسیدها به دلیل حضور آنیون کلر در سطح آند نیز به وقوع می پیوندد و با توجه به مطالعات انجام شده در زمینه کلریناسیون تر کیبات اکسیدی، تر کیبات اکسیدی به ترتیب و بر اساس انرژی آزاد تشکیل مربوطه، به تر کیبات کلریدی تبدیل می شوند[۲۰].

شکل۶ برخی نواحی متخلخل تشکیل شده در سطح را نشان میدهد و نتایج مربوط به آنالیز EDS نقطهای آنها نیز در جدول۶ ارائه شده

فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۲ (پیاپی ۱۲ ـ سال چهارم) تابستان ۱۳۹۳ بررسی مورفولوژی پوسته اکسیدی تشکیل شده بر روی آلیاژ Ni-11Fe-10Cu-6Al و مقاومت به خوردگی آن در محیط کلرید کلسیم مذاب 9.

> است. شکل۶-الف مربوط به ناحیه III در سطح مقطع آند اکسیدشده می باشد که به مدت ۴ ساعت درون راکتور FFC مورد استفاده قرار گرفته است. آنالیز EDS مربوط به نقطه E (شکل۶-الف) نشاندهنده تجمع محسوس آلومينيوم و اكسيژن به دليل تشكيل اكسيد آلومينيوم و در مقابل تخلیه شدید نیکل، مس و تا حدودی آهن (نسبت به ترکیب اوليه آلياژ) به دليل تشكيل كلريدهاي مربوطه از اين نقطه مي باشد. کربن شناسایی شده در این آنالیز مربوط به آلودگی ناشی از الکترود مرجع گرافیت میباشد. شکل۵- ب مربوط به ناحیه II در سطح مقطع آند اکسیدشده میباشد که به مدت ۱۶ ساعت درون راکتور FFC مورد استفاده قرار گرفته است. در آنالیز EDS مربوط به نقطه F (شکل۶-ب) نیز تجمع اکسیژن و کلر محسوس بوده و سایر عناصر آلیاژی از جمله؛ آلومینیوم، آهن و مس با وقوع کلریناسیون تا حد زیادی ترکیب آلیاژ را ترک کردهاند. همچنین تجمع کلسیم در این را نیز می توان در کنار کلر، به نفوذ و تجمع الکترولیت به این نقطه نسبت داد. آنالیز EDS نقطه G در همین آند تجمع شدید آلومینیوم و اكسيژن (تشكيل اكسيد آلومينيوم) را در كنار تخليه كامل آهن و مس

نشان میدهد، همچنین مقدار نیکل این نقطه به شدت کاهش یافته است که همچون آند گذشته علت این تخلیه عناصر را باید در وقوع کلریناسیون و تشکیل ترکیبات کلریدی فرّار مربوطه جستجو نمود. آنالیز EDS نقطه H این آند که مربوط به زمینه آند خنثی در ناحیه متخلخل سطحي مي باشد نيز كاهش نسبي ميزان عناصر مس و آهن و تخليه كامل آلومينيوم در اين نقطه را نشان ميدهد. شكل ۶-ج مربوط به ناحیه II در سطح مقطع آند اکسیدنشده میباشد که به مدت ۱۶ ساعت درون راکتور FFC مورد استفاده قرار گرفته است. در آنالیز EDS مربوط به نقطه I (شکل۶- ج) تجمع اکسیژن و کلر و همچنین تخلیه آهن و آلومینیوم و تا حدود زیادی نیکل و مس گویای نفوذ آنیونهای کلر و اکسیژن و تشکیل محصولات خوردگی کلریدی آهن، مس و نیکل و اکسیدی آلومینیوم و تخلیه این نقطه از عناصر یادشده می باشد. نقطه J نیز تقریباً با همین روند مواجه شده است، با این تفاوت که عمده محصولات خوردگی کلریدی این نقطه را ترک نمودهاند و در مقابل محصولات اکسیدی(عمد تاً اکسید آلومینیوم) در این نقطه تجمع یافتهاند. آنالیز EDS نقطه K نیز زمینه آند خنثی در







شکل ۶– سطوح متخلخل مربوط به آندهای خنثی اکسیدشده با ترکیب Ni-11Fe-10Cu-6Al استفاده شده در راکتور FFC به مدت؛ الف) به مدت ٤ ساعت، ب) به مدت ۱۶ ساعت، ج) آند اکسید نشده به مدت ۱۶ ساعت.

تخریبی پوسته اکسیدی تشکیل شده دانست. عملکرد نامناسب این پوسته اکسیدی در روند خوردگی را می بایست در دو عامل جستجو نمود؛ یکی تفاوت در ساختار و عدم چسبندگی مناسب لایه سرامیکی به زیرلایه فلزی و دیگری تنوع بیش از حد ترکیبات موجود و تخلیه عناصر مؤثر در بهبود خوردگی از سطح آلیاژ در این پوسته و بر هم خوردن انسجام موردنیاز در مواجهه با یونهای خورنده.

این ناحیه را نشان می دهد که درصد وزنی بالای نیکل در این نقطه را می توان در نتیجه انحلال شدید آلومینیوم از زمینه به دلیل تمایل شدید کاتیون آن به جذب اکسیژن و انتقال به نقاط سطحی و بعضاً تجمع در برخی نقاط سطحی از جمله نقطه F دانست. با بررسی جدول۵ و درصد تغییرات ایجاد شده بر روی سطح آندهای خنثی می توان به وضوح برتری آند اکسید نشده را نسبت به آند اکسید شده در زمانهای استفاده برابر مشاهده نمود که علت این امر را می توان تأثیر

Ca	Cl	С	0	Al	Cu	Fe	Ni	عناصر
-	-	17/1	۱۲/۰	۱٩/٣	-	٧/٠	۴٩/٧	درصد وزنی(نقطه E)
۲/۸۶	٨/٧٠	-	۱۹/۱۱	١/١٧	۲/۳۸	۲/۳۶	47/07	درصد وزنی(نقطه F)
-	-	-	<b>**</b> / <b>**</b>	20/20	-	-	١٢/٠٧	درصد وزنی(نقطه G)
-	-	-	۱/۳۲	-	٣/٢٨	٣/١٠	V9/T1	درصد وزنی(نقطه H)
-	١٧/٧۴	-	۳۵/۰۶	-	٢/٢٩	-	١٧/٠٨	درصد وزنی(نقطه I)
-	-	-	4./41	۱۷/۳۸	١/٧٢	-	١٣/٨۵	درصد وزنی(نقطه J)
-	-	-	-	-	۲/۳۹	۲/۶۰	۸۳/۱۹	درصد وزنی(نقطه K)

جدول F، G انالیز EDS مربوط به نقاط E، F، G و H (نشان داده شده در شکل۵).

جدول ۵ – تغییرات آندهای خنثی در اثر فرآیند FFC (قطر اولیه ۱۶میلیمتر).

درصد تغییرات ابعادی(٪)	تغییرات ابعادی(میلیمتر)	ضخامت لایه متخلخل(میکرون)	زمان اکسیداسیون سطحی(ساعت)	زمان استفاده درون راکتور FFC(ساعت)	ترکیب آند خنثی
14/4	-٣/٣	۲۳۵	۱۰۰	۴	Ni-11Fe-10Cu-6Al
۳٣/٨	-۵/۴	۶۷۷	۱۰۰	١۶	Ni-11Fe-10Cu-6Al
۲۵/۶	-۴/١	۵۱۷	•	١۶	Ni-11Fe-10Cu-6Al

#### نتيجه گيري:

۱- با پیش اکسیداسیون آلیاژ Ni-11Fe-10Cu-6Al به مدت ۱۰۰ ساعت در دمای ۲۰۰۰۵، پوسته اکسیدی با ضخامت ناچیزی (۱۰۰۳ بیش اکسیدان الیش اکسیدی با ضخامت ناچیزی NiO، Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، FeAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> المامل می شود.

۲- در میان ترکیبات موجود بر روی سطح آلیاژ Ni-11Fe-10Cu-6Al اکسید شده، تنها Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در صورت برخورداری از ساختاری مناسب میتواند بهبود رفتار خوردگی را ارائه دهد و حضور سایر ترکیبات نه تنها به بهبود رفتار خوردگی نیانجامیده است، بلکه به دلیل ایجاد ترکیبات متعدد اکسیدی- سرامیکی و به تبع آن ناپیوستگیهای ناشی از این تعدد، تأثیر مخربی بر رفتار خوردگی این آندها داشته است.

۳- در آندهای از پیش اکسید شده، حضور ترکیب اسپینلی NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به دلیل اختلاف در ضریب انبساط حرارتی و ترک خوردگی ناشی از آن بر عدم موفقیت استفاده از این آندها افزوده است. علاوهبر این به دلیل تداخل در مکانیزم تشکیل آن با Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، عملاً بهبود خواص خوردگی حاصل از هردو آنها دچار نقص شده است. همچنین حضور Al در این لایه که منجربه تشکیل FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> نیز شد، خواص خوردگی فریت نیکل را با بی نظمی و عدم انسجام مواجه نموده و تخریب آنرا تشدید کرده است.

۴- با ارزیابی رفتار خوردگی آندهای اکسید شده و اکسید نشده در زمانهای برابر و با توجه به موارد ذکر شده، می توان دریافت که رفتار خوردگی آند اکسید نشده به دلیل انسجام بیشتر در سطح، مناسب تر بوده است.

#### مراجع

- [1] K. S. Mohandas, D. J. Fray, FFC Cambridge process and removal of oxygen from metal-oxygen systems by molten salt electrolysis, Trans. Indian Inst. Met., Vol. 57(6), 2004, Pp. 579-592, United Kingdom.
- [2] I. Galasiu, R. Galasiu, J. Thonstad, Inert anodes for aluminum electrolysis, 1st Ed., Materials Science and engineering, Vol. 30B, 2007, Pp. 9-153.
- [3] K. Tripuranenikilby, Sh. Jiao, D. J. Fray, Current efficiency studies for graphite and SnO2-based anodes for the electro-deoxidation of metal oxides, Electrochemica Acta, Vol. 55, 2010, Pp. 7126-7133.
- [4] K. McGregor, E. Frazer, A. Urban, M. Pownceby, R. Deustcher, Development of inert anode materials for electrowinning in calcium chloride melts, ESC Trans, Vol. 2(3), 2006, Pp. 369-380.
- [5] Sh. Jiao, D. J. Fray, Development of an inert anode for electrowinning in calcium chloride-calcium oxide melts, Electrochemica Acta, Vol. 41B, 2010, Pp. 74-79.
- [6] 6.D. Ing, K. Sommer, B. Friedrich, Titanium molten salt electrolysis-latest developments, RWTH Aachen University, Intzester., Vol. 3, 2005, Pp. 1-14.
- [7] R. P. Pawlek, Inert anodes: An update, Light Metals (TMS), 2002, Pp. 449-456.
- [8] R. P. Pawlek, Inert anodes: Research, development, and potential, Light Metal Age, Vol. 60, 2002, Pp. 50-55.
- [9] V. A. Kovrov, N. I. Shurov, A. P. Khramov, Y. P. Zaikov, Character of the corrosion destruction of inert anodes during electrolysis of cryolite alumina melt and the reasons for It, Russian Journal of Non-Ferrous Melts, Vol. 49, 2009, Pp. 492-499.
- [10]S. Helle, B. Brodu, B. Davis, D. Guay, L. Roue, Influence of the iron content in Cu-Ni based inert anodes on their corrosion resistance for aluminum electrolysis, Corrosion Science, Vol.53, 2011, Pp. 3248-3253.
- [11] دیوید ر. گاسکل، مقدمهای بر ترمودینامیک مواد، ترجمه دکتر علی سعیدی، انتشارات جهاد دانشگاهی دانشگاه صنعتی اصفهان، جلد اول، ۱۳۸۱، ص. ۳۳۵–۲۳۷.
- [12] تماس گوابری، ر.، بررسی رفتار خوردگی آلیاژهای Ni-6Al-10Cu-11Fe-15Cr و Co-20.8Ni-6Al-10Cu-11Fe در کریولیت مذاب، پایاننامه کارشناسی ارشد شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت، پژوهشکده مهندسی مواد دانشگاه مالک اشتر، بهمن ۱۳۹۰، ص. ۱۸–۱۲۰.
- [13] ساوهدرودی، ۱.، بررسی رفتار خوردگی آلیاژ Ni-6Al-10Cu-11Fe-1.86Sn و فولاد HSLA-100 در محیط کریولیت مذاب، پایاننامه کارشناسی ارشد شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت، پژوهشکده مهندسی مواد دانشگاه مالک اشتر، اسفند ۱۳۹۰، ص. ۲۵–۹۹.
- [14] C. Honvault, V.Peres, L. Cassayre, P. Chamelot, P. Palau, S. Bouvet, M. Pijolat, Oxidation kinetics of a Ni-Cu based cermet at high temperature, Corrosion Science, Vol.68, 2013, Pp. 154-161.
- [15] H. Singh, D. Puri, S. Prakash, An overview of Na2SO4 and/or V2O5 induces hot corrosion of Fe and Ni based superalloys, Advanced Materials Science, Vol. 16, 2007, Pp. 27-50.
- [16] I. Ilic, K. Cerovic, Z. Kamberovic, Study of chlorination of nickel ferrite by gaseous chlorine and calcium chloride in the presence of active additives, Scandinavian journal of metallurgy, Vol.29, 2000, Pp.1-8.
- [17] Y. Zhang, W. Wei, X. Yang, F. Wei, Reduction of Fe and Ni in Fe-Ni-O systems, Journal of Mining and Metallurgy, Section B, Vol. 49(1), 2013, Pp. 13-20.
- [18] F. S. Pettit, G. H. Meier, Oxidation and corrosion of superalloys, Metallurgical and materials engineering department, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15261, 1984, Pp. 651-687.
- [19] O. Lorentsen, Behavior of nickel, iron and copper by application of inert anodes in aluminum production, Department of materials technology and electrochemistry SemSaelandsvei, Kjemiblokk, 2000, Pp.25-37.
- [20] H. Yin, L. Gao, H. Zhu, X. Mao, D. Wang, On the development of metallic inert anode for molten CaCl<sub>2</sub>-CaO system, Electrochemica Acta, Vol. 56, 2011, Pp. 3296-3302.