

بررسی تاثیر پوشش اکسید روتنیوم بر رفتار خوردگی آند تیتانیوم در محیط الکترولیز تیتانیوم به روش FFC-Cambridge

رضا نقی زاده^{۱*}، کوروش جعفرزاده^۲، رشید مهدوی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران

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

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

* نویسنده مسئول: reza.naghizadeh@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۸/۰۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۹/۲۶

چکیده

در این پژوهش، رفتار خوردگی آند خنثی تیتانیوم با پوشش اکسید روتنیوم و بدون پوشش در محیط کلرید کلسیم مذاب و در دمای 950°C مورد مطالعه قرار گرفت. اکسید روتنیوم به روش تجزیه حرارتی بر روی تیتانیوم پوشش داده شد. سپس این آندها در سل الکترولیز تیتانیوم به روش FFC به عنوان آند قرار داده شدند و کاتد در پتانسیل $1/6$ - ولت نسبت به الکتروود مرجع گرافیت پلاریزه شده و پس از مدت زمان‌های مختلف آندها از سل خارج شده و رفتار خوردگی آن توسط مطالعات میکروسکوپی مورد بررسی قرار گرفت، به صورتی که مورفولوژی سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز عناصر نیز با استفاده از شناساگر EDS انجام شد. بررسی‌ها نشان داد که در اثر اعمال پوشش به آند مزبور، ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح آند نسبت به آند بدون پوشش به شدت کاهش یافته و در اثر قرار گرفتن در معرض نمک مذاب کلرید کلسیم دو عملکرد متفاوت از خود نشان می‌دهد. بخشی از پوشش در اثر واکنش با کلر آزاد شده ناشی از تجزیه نمک مذاب، با تشکیل یک ترکیب کلریدی از سطح زیرلایه جدا شده و در مذاب حل شد. قسمتی از پوشش نیز در طول الکترولیز در اثر فرآیند نفوذ، به درون تیتانیوم زیرلایه نفوذ کرده و ترکیب بین فلزی تشکیل شده است. بنابراین با افزایش زمان الکترولیز پوشش به درون زیرلایه تیتانیوم نفوذ کرده که این امر می‌تواند در مقاومت به خوردگی آند حاوی پوشش اکسید روتنیوم در محیط نمک مذاب موثر باشد.

کلمات کلیدی: خوردگی، روش FFC، آند خنثی، اکسید روتنیوم، نمک مذاب CaCl_2 ، تیتانیوم.

Effect of RuO₂ in Corrosion Behavior of Ti anode in FFC-Cambridge Process for Titanium Metal Winning

R. Naghizadeh ^{1*}, K. Jafarzadeh², R. Mahdavi³

¹M.Sc Student of Material Engineering, Department of Material Engineering, Malek Ashtar University, Tehran.

² Associate Professor, Department of Material Engineering, Malek Ashtar University, Tehran .

³ Researcher, Department of Material Engineering, Malek Ashtar University, Tehran.

* Corresponding Author: reza.naghizadeh@yahoo.com

Submission: 2014, 11, 08 Acceptance: 2014, 12, 17

Abstract

The corrosion behavior of inert titanium anode with ruthenium oxide coating and without coating was studied in molten calcium chloride salt at 950°C. The Titanium was coated with Ruthenium oxide by the thermal decomposition method. Then, these anodes was placed in the electrolysis cell via the FFC method and cathode was polarized relating to the reference electrode in constant potential value of -1.6v and its corrosion behavior by microscopic studies was investigated. The morphological studies were performed by SEM, the distribution of elements was studied by EDS method. Studies have shown that the coating on the anode, the thickness of the oxide layer formed on the surface of the anode to uncoated anode greatly reduced and the Ti/RuO₂ anode made showed two different functions due to exposure to calcium chloride molten salt and during the electrolysis. Part of the coating because of reacting with the released chlorine of molten salt decomposition, was separated from the substrate surface and dissolved in the melt by forming a chloride compound. Also a part of ruthenium during electrolysis and because of diffusion, has penetrated into the titanium of substrate and the intermetallic compound has been formed. So by the time, the ruthenium oxide coating improves the corrosion resistance of the anode by penetrating into the titanium.

Keywords: corrosion, FFC process, inert anode, ruthenium oxide, molten salt CaCl₂, titanium.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر چندین فرآیند احیاء الکتروشیمیایی مستقیم برای تولید تیتانیوم از TiO_2 توسعه یافته‌اند که عبارتند از فرآیندهای الکترولیز الکتريکی - سرباره معروف به فرآیندهای (Electrical Slag Electrolysis) (ESE)، فرآیند (Ono-Susuki) OS و فرآیند (Fray-Farthing-Chen) FFC که هر کدام ویژگی‌های منحصر بفردی دارند [۱-۳]. از میان این فرآیندها، فرآیند FFC فرآیند جدیدی است که در سال ۱۹۹۵ ابداع شد. در این روش، دی اکسید تیتانیوم به عنوان کاتد جامد و گرافیت به عنوان آند در سل FFC در دمایی بالا (حدود $950^\circ C$) استفاده شده‌اند و از کلرید کلسیم مذاب به عنوان الکترولیت استفاده شده است. طی فرآیند الکترولیز، اکسیژن موجود در TiO_2 جامد، الکترون‌ها را جذب کرده و به یون‌های اکسیژن و TiO_2 به اکسیدهای کم ظرفیت و در نهایت به فلز تیتانیوم تبدیل می‌شوند. تحت تأثیر ولتاژ الکتريکی اعمال شده و دمای بالای مذاب، یون‌های اکسیژن کاتد را ترک کرده و از میان الکترولیت مذاب به سوی آند گرافیت حرکت می‌کنند. این یون‌ها در آند گرافیت تخلیه می‌شوند و CO و CO_2 آزاد می‌کنند [۴-۶]. حال اگر یک آند در برابر اثر اکسیژن، خنثی باشد، استفاده از آن منجر به رها شدن اکسیژن بر روی آند خواهد شد. به طور کلی می‌توان گفت مهم‌ترین دلیل گرایش به استفاده از آندهای خنثی در فرآیندهای الکتروشیمیایی و جایگزینی آندهای گرافیتی با این آندها تولید گازهای گلخانه‌ای CO و CO_2 توسط آندهای گرافیتی بوده است [۷]. بنابراین امروزه تحقیقات گسترده‌ای برای جایگزینی و استفاده از آندهای خنثی در فرآیند تولید تیتانیوم به روش FFC در حال انجام است. استفاده از این آندها باعث تولید گاز اکسیژن به جای گازهای گلخانه‌ای شده و همچنین عدم نیاز به جایگزین و استفاده طولانی مدت از آنها از جمله مزیت‌های این نوع آندها نسبت به آندهای گرافیتی است. با توجه به فعالیت‌های انجام شده، آندهای خنثی در تولید صنعتی Al به طور گسترده‌ای مورد بررسی و استفاده قرار گرفته‌اند [۸]، ولی در تولید الکترولیزی Ti این موضوع در حال تحقیق بوده و تاکنون آندهایی مانند Pt، SnO_2 و $CaRuO_3$ مورد مطالعه قرار گرفته‌اند ولی هنوز به مرحله صنعتی شدن نرسیده‌اند [۹]. براساس مطالعات انجام شده توسط مکگرینگور و همکارانش [۱۰]، فلز Ru کاندیدای مناسبی برای آند خنثی می‌باشد. زیرا این فلز و اکسید آن در شرایط الکترولیز پایدار است و مقاومت به خوردگی خوبی در دمای بالا دارد. از طرفی، اهمیت بالای این فلز مانع از آن می‌شود که بتوان از آن به صورت بالک استفاده نمود. بنابراین استفاده از آن به صورت پوشش به عنوان آند خنثی در فرآیند احیاء اکسید تیتانیوم به روش FFC، زمینه جدیدی از تحقیقات را پیش روی محققین قرار داده است. لذا در این تحقیق، هدف آن

است که رفتار خوردگی پوشش فلز Ru روی Ti به عنوان آند خنثی مورد بررسی و مطالعه قرار گیرد و با آند تیتانیوم بدون پوشش مورد مقایسه قرار گیرد.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش، از تیتانیوم گرید دو به شکل استوانه به قطر ۱۶ mm و طول ۱۰ cm به عنوان زیرلایه استفاده شد. به منظور آماده‌سازی زیرلایه، ابتدا عملیات سندبلاست انجام شد. در مرحله بعد جهت چربی زدایی، شستشوی التراسونیک با مایع شوینده انجام گرفت و در نهایت عملیات اچ شیمیایی با محلول اسیدی حاوی HCl و HNO_3 (نسبت حجمی آنها ۱:۲ است) در دمای $80^\circ C$ درجه سانتیگراد انجام شد. از کلرید روتنیوم با غلظت ۵ گرم بر لیتر ($RuCl_3$)، به عنوان ماده اولیه تامین کننده روتنیوم استفاده شد. با تعیین وزن مولی ماده اولیه و پوشش و سطح لازم برای پوشش دهی، مشخص شد که از محلول اولیه حاوی 0.4 گرم $RuCl_3$ برای پوشش دهی مورد نیاز است. اعمال پوشش به وسیله قلم مو انجام گرفت و بلافاصله پوشش توسط دمش هوای گرم، خشک گردید. عملیات خشک کردن، در دمای $120^\circ C$ و به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. عملیات کلسیناسیون با هدف دستیابی به ساختار اکسیدی در پوشش نیز در دمای $480^\circ C$ به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. مراحل اعمال پوشش، خشک کردن و کلسیناسیون چند مرتبه تکرار شد. در نهایت نمونه‌ها به مدت یک ساعت در همان دمای کلسیناسیون قرار گرفتند.

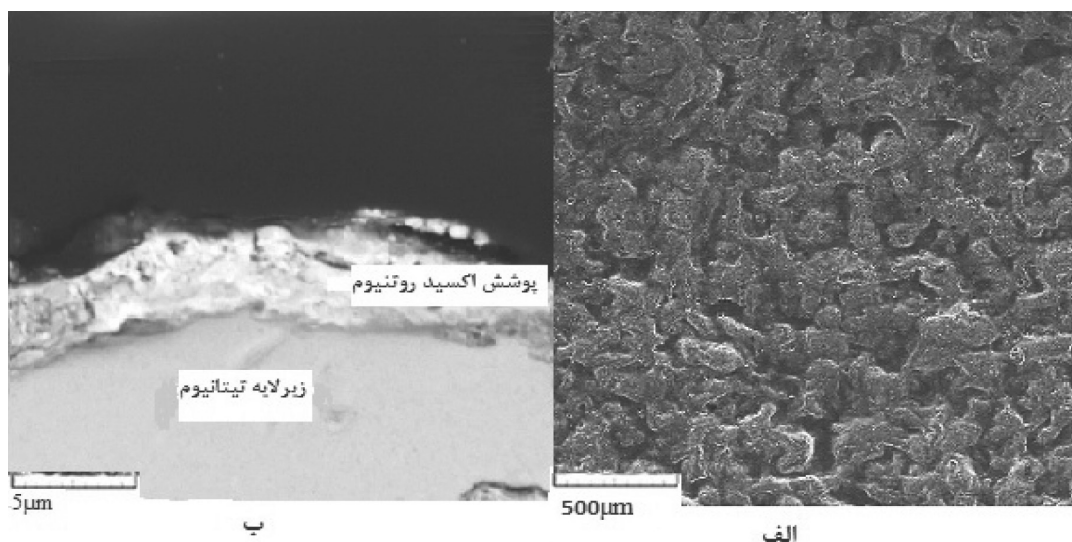
پس از ساخت آند، آنها باید برای انجام فرآیند FFC درون راکتور قرار گیرند تا آزمایشات مربوط به خوردگی و تغییرات پارامترهای الکترولیز و تاثیر آنها بر پایداری آندهای خنثی مورد بررسی قرار گیرد. نمک مذاب شامل ترکیب کلرید کلسیم و اکسید کلسیم (مذاب $CaCl_2-2\%wtCaO$) است. کاتد از جنس TiO_2 است که قرص‌های آن پس از زینتر، درون سبدی از جنس فولاد زنگ‌نزن قرار گرفتند. آزمایش الکتروشیمیایی فرآیند FFC در داخل راکتور آب‌بندی شده‌ای به شکل استوانه و از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ انجام شد که دارای سیستم آبگرد از جنس مس در غلاف بیرونی خود است و به صورت عمودی درون کوره ای که به همین منظور طراحی شده بود، قرار گرفت. اکسیژن زدایی از کاتد اکسید تیتانیوم در روش FFC تحت پتانسیل کاتدی کنترل شده انجام شد. در این روش از یک الکتروود گرافیتی به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد و پتانسیل کاتد نسبت به مرجع به آهستگی منفی تر شد تا در مقدار ثابت $1/6$ - ولت قرار گرفت و الکترولیز در این پتانسیل کاتدی انجام شد. براساس مطالعات انجام شده، این پتانسیل، پتانسیل بهینه‌ای است که در آن شرایط بهینه احیاء در کاتد حاصل می‌شود [۱۱]. آزمون خوردگی در محیط کلرید کلسیم مذاب، با استفاده از آندهای خنثی

برخوردار است و شامل مناطق مسطح و ترک‌هایی در ساختار می‌باشد. این ساختار ناپیوسته و غیریکنواخت، که ماهیت این نوع پوشش‌ها است، به نام ساختار گل‌ترک‌دار شناخته می‌شود [۱۲]. همانطور که در شکل نیز مشخص است، ضخامت لایه اکسیدی به‌طور میانگین $5\mu\text{m}$ است. با توجه به شکل (۱-ب) پوشش از تراکم مناسبی برخوردار است. دلیل تراکم پوشش، حضور اندک ترک در ساختار و همچنین لایه لایه بودن پوشش است که حین مرحله خشک کردن و عملیات حرارتی این لایه‌ها یکدیگر را می‌پوشانند. شکل (۲) نیز تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح آند را پس از خوردگی به مدت ۴ ساعت نشان می‌دهد. میزان عناصر موجود بر روی سطح شکل (۲-الف) نیز با توجه به آنالیز EDS در جدول (۱) برحسب درصد وزنی بیان شده است.

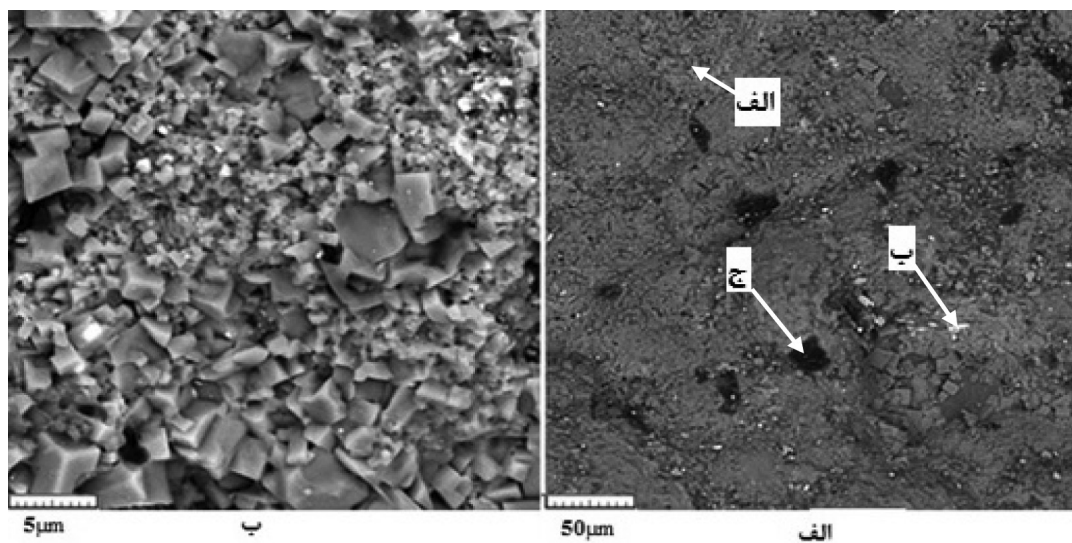
با پوشش اکسید روتنیوم جهت مقایسه و بررسی مورفولوژیکی در زمان‌های ۴، ۸ و ۱۶ ساعت در دمای 950°C انجام شد. پس از انجام آزمون خوردگی سطح آند با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز EDS و X-ray Map مورد مطالعه قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بدست آمده از سطح و مقطع نمونه اکسید روتنیوم را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، پوشش تقریباً به‌طور کامل سطح زیرلایه را پوشانده است. با توجه به شکل (۱)، لایه اکسیدی از تراکم مناسبی



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از آند با پوشش اکسید روتنیوم، (الف) سطح آند، (ب) سطح مقطع آند

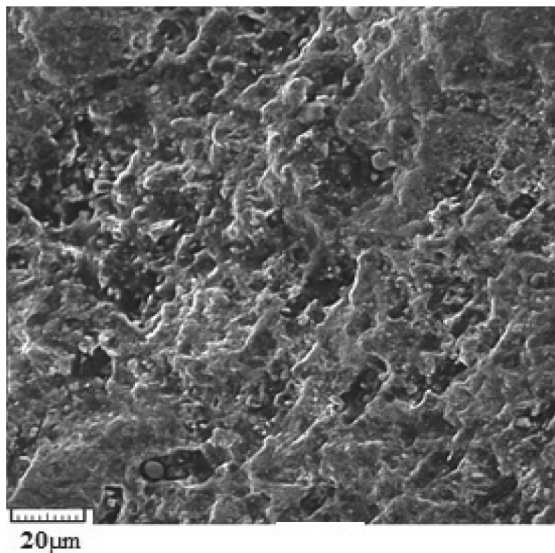


شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح الکتروود تیتانیوم با پوشش اکسید روتنیوم پس از خوردگی در محیط کلرید کلسیم مذاب به مدت ۸ ساعت و در دمای 950°C . (الف) بزرگنمایی ۵۰۰ برابر، (ب) بزرگنمایی بالاتر از ناحیه (الف)

جدول ۱- عناصر موجود بر روی سطح آند از نواحی مشخص شده (برحسب درصد وزنی)

عناصر	Ti	Ru	O	Cl	Ca	Fe	C
ناحیه الف	۲/۴۲	۶۹/۰۷	۲۸/۵۱	-	-	-	-
ناحیه ب	۱۱/۴۲	۳۵/۳۹	۷/۴۸	۳/۱۱	۳/۷۵	۳۷/۳۰	۱/۵۵
ناحیه ج	۳۳/۴۰	۳/۱۱	۳۲/۰۱	-	۲۵/۸۴	۱/۶۸	۳/۹۷

در اثر این واکنش‌ها، کلرید روتنیوم در مذاب حل شده و اکسیژن آزاد می‌شود. این اکسیژن با کلسیم حاصل از تجزیه نمک مذاب واکنش می‌دهد و اکسید کلسیم بر روی آند رسوب می‌کند. شکل (۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه خورده شده به مدت ۸ ساعت را نشان می‌دهد و در جدول (۲) نیز مقادیر عناصر موجود بر روی سطح، حاصل از آنالیز EDS آورده شده است.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح الکترولیت تیتانیوم با پوشش اکسید روتنیوم پس از خوردگی در محیط کلرید کلسیم مذاب به مدت ۸ ساعت و در دمای ۹۵°C درصد وزنی)

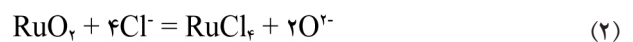
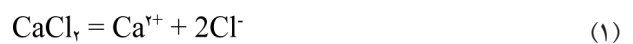
جدول ۲- آنالیز EDS از سطح نمونه خورده شده به مدت ۸ ساعت در محیط کلرید کلسیم مذاب (برحسب درصد وزنی)

عناصر	Ti	Ru	O	Ca	Fe
درصد وزنی	۳۵/۸۷	۲/۸۲	۳۳/۶۳	۲۵/۶۹	۱/۹۹

با توجه به شکل (۳)، ساختار اولیه پوشش اکسید روتنیوم که به صورت یک پوشش متراکم در تمام سطح به صورت یکنواخت قرار داشت تغییر کرده و پوشش در اثر تماس با نمک مذاب کلرید کلسیم شکسته شده و یک ساختار متخلخل حاوی خلل و فرج در تصویر دیده می‌شود. براساس نتایج حاصل از آنالیز EDS که در جدول (۲) نشان داده شده است، مشاهده می‌شود که مقدار روتنیوم

براساس نتایج بدست آمده از آنالیز EDS نمونه، سه منطقه مشخص شده است. در منطقه (الف)، مقادیر عناصر روتنیوم و اکسیژن نشان می‌دهد که پوشش اکسید روتنیوم بر روی زیرلایه تیتانیوم باقی مانده است. در ناحیه (ب) که یک ناحیه روشن است، مقدار عناصر روتنیوم و اکسیژن کاهش و مقدار تیتانیوم نسبت به منطقه (الف) افزایش یافته است. همچنین با توجه به آنالیز EDS از این منطقه عناصر Fe، Ca، Cl و C نیز شناسایی شده‌اند. حضور این عناصر در این منطقه می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل لایه‌ای از محصولات خوردگی بر روی سطح آند باشد. براساس عناصر شناسایی شده حضور Ca و Cl می‌تواند در اثر رسوب نمک مذاب به صورت $CaCl_2$ بر روی سطح آند باشد. همچنین حضور آهن نیز می‌تواند به علت آلودگی مذاب کلرید کلسیم باشد.

در منطقه (ج)، میزان عنصر تیتانیوم افزایش یافته و مقدار روتنیوم به شدت کاهش یافته است. با توجه به کاهش چشمگیر میزان روتنیوم و همچنین عدم شناسایی عنصر کلر در این ناحیه، به نظر می‌رسد که کلر در اثر تجزیه نمک مذاب کلرید کلسیم (واکنش ۱)، بر روی پوشش آند قرار گرفته و روتنیوم در اثر واکنش با آن و تشکیل ترکیب کلرید روتنیوم (واکنش ۲)، از سطح زیرلایه جدا شده و در نمک مذاب حل شده است. همچنین براساس میزان عنصر کلسیم شناسایی شده بر روی سطح نمونه در ناحیه (ج)، مشاهده می‌شود که مقدار آن نسبت به ناحیه (ب) افزایش یافته است و با توجه به افزایش میزان اکسیژن در این منطقه، می‌توان گفت کلسیم با اکسیژن واکنش داده و اکسید کلسیم بر روی نمونه تشکیل شده است (واکنش ۳). با توجه به شکل (۲-ب) که از ناحیه (الف) می‌باشد، ملاحظه می‌شود که به دلیل دمای بالای فرآیند الکترولیز و گرمای ناشی از آن، ساختار پوشش دچار تغییر شده است. براساس نتایج بدست آمده، مکانیزم‌های تجزیه نمک مذاب و انحلال پوشش در اثر تماس نمونه با نمک مذاب کلرید کلسیم در حین فرآیند الکترولیز، بوسیله واکنش‌های زیر در فصل مشترک نمک مذاب/ آند رخ می‌دهد [۷]:



شکل مشاهده می‌شود، سطح نمونه در اثر تماس با مذاب به شدت دچار تخریب شده است و سطح در اثر تماس طولانی مدت نمونه با نمک مذاب کلرید کلسیم در دمای 950°C ، دارای ساختار شیاردار شده است. مقادیر آنالیز EDS از نواحی مشخص شده در شکل (۴)، در جدول (۳) آورده شده است.

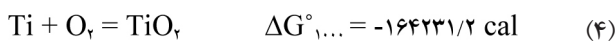
جدول ۳- عناصر شناسایی شده توسط آنالیز EDS از سطح آند با پوشش اکسید روتنیوم پس از ۱۶ ساعت آزمون خوردگی (برحسب درصد وزنی)

عناصر	Ti	O	Cl
ناحیه الف	۴۴/۹۸	۳۰/۵۷	۱/۳۷
ناحیه ب	۶۵/۶۰	۱۹/۸۱	۰/۶۵
ناحیه ج	۷۷/۵۷	۲۱/۲۳	۱/۲۰

با توجه به آنالیز فوق، مشاهده می‌شود که عنصر روتنیوم بر روی سطح نمونه شناسایی نشده است. به نظر می‌رسد که عدم شناسایی عنصر روتنیوم در سطح نمونه به سبب انحلال آن در نمک مذاب است. مکانیزم انحلال پوشش اکسید روتنیوم همانطور که قبلاً بیان شده بود، به سبب واکنش آن با کلر حاصل از تجزیه نمک مذاب کلرید کلسیم (واکنش ۲) در طول فرآیند الکترولیز است. در اثر این واکنش کلرید روتنیوم تشکیل شده و در نتیجه در نمک مذاب حل شده است. براساس شکل (۴)، یک لایه اکسید سطحی بر روی نمونه مشخص شده است (منطقه الف). با توجه به آنالیز EDS، اکسید تیتانیوم و اکسید کلسیم به عنوان محصولات خوردگی در این ناحیه تشکیل شده‌اند. این لایه اکسیدی در اثر واکنش اکسیداسیون حین فرآیند، در فصل مشترک مذاب/ زیرلایه رخ می‌دهد که در منطقه (الف) قابل مشاهده است. در ناحیه (ب) که روشن تر از دیگر مناطق است، با

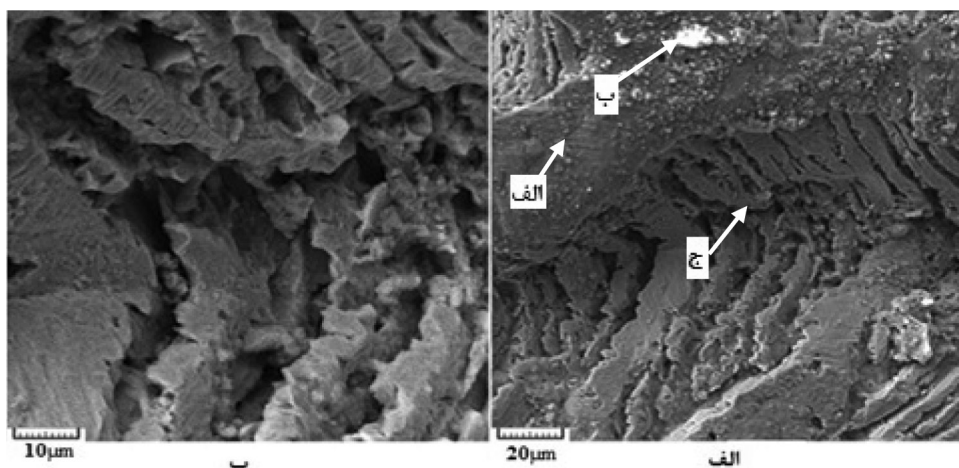
بر روی سطح آند به شدت کاهش یافته است. همچنین به علت عدم شناسایی کلر در سطح نمونه، می‌توان گفت که علت کاهش روتنیوم واکنش آن با کلر است و در نتیجه این واکنش پوشش در نمک مذاب حل شده است. انتظار می‌رود مکانیزم این انحلال نیز براساس واکنش (۲) انجام شود که بر این اساس کلر در اثر واکنش با روتنیوم جایگزین اکسیژن شده و به صورت کلرید روتنیوم در الکترولیت مذاب حل شود و گاز اکسیژن نیز متصاعد شود.

عناصر کلسیم، تیتانیوم و آهن در سطح نمونه شناسایی شده است. در اثر تجزیه نمک مذاب در طول فرآیند الکترولیز و در فصل مشترک نمک مذاب/ آند، همانگونه که بیان شد کلر در اثر واکنش با روتنیوم در سطح آند باعث انحلال آن می‌شود و در نتیجه یون‌های اکسیژن در سطح آند آزاد می‌گردد. این اکسیژن در اثر اکسیداسیون نمونه به علت دمای بالای فرآیند با کلسیم واکنش می‌دهد و طبق واکنش (۳) بر روی سطح نمونه رسوب می‌کند. همچنین در اثر حل شدن اکسید روتنیوم در نمک مذاب، زیرلایه تیتانیوم در معرض اکسیژن قرار می‌گیرد [۱۳]. در نتیجه در نواحی که پوشش شکسته شده است اکسیژن با تیتانیوم واکنش انجام می‌دهد و اکسید تیتانیوم در سطح آند تشکیل می‌شود. بر همین اساس مکانیزم اکسیداسیون سطح نمونه می‌تواند به وسیله واکنش زیر رخ دهد:



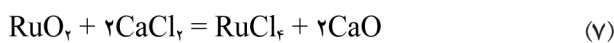
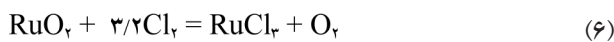
بنابراین می‌توان گفت که در این نمونه تشکیل اکسیدهای تیتانیوم و کلسیم به عنوان محصول خوردگی بر روی سطح نمونه اجتناب ناپذیر است.

شکل (۴)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح آند را پس از ۱۶ ساعت تست خوردگی نشان می‌دهد. همانطور که در



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح آند با پوشش اکسید روتنیوم پس از ۱۶ ساعت آزمون خوردگی در محیط کلرید کلسیم مذاب و در 950°C . الف) بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر، ب) بزرگنمایی بالاتر از ناحیه (ج)

شده و بنابراین ضخامت لایه تشکیل شده بر روی سطح آند بسیار اندک باشد. علت نفوذ روتنیوم به درون زیرلایه تیتانیوم، خمیری شدن سطح زیرلایه در اثر قرار گرفتن طولانی مدت در دمای بالا و در نمک مذاب و همچنین عبور جریان از آند است. همچنین نحوه توزیع اکسیژن نشان می‌دهد که یک لایه اکسیدی بسیار نازک بر روی سطح نمونه تشکیل شده است. با توجه به توزیع تیتانیوم و کلسیم به نظر می‌رسد، این لایه اکسیدی حاوی اکسید کلسیم و اکسید تیتانیوم است که مکانیزم تشکیل آنها قبلاً توضیح داده شده است. با توجه به شکل فوق، مشاهده می‌شود که کلر بر روی سطح نمونه توزیع شده و نفوذ آن به درون زیرلایه اندک است. می‌توان گفت، حضور کلر بر روی سطح نمونه به دلیل تجزیه نمک مذاب در فصل مشترک مذاب/ آند است که در اثر آن مکانیزم انحلال پوشش اکسید روتنیوم رخ می‌دهد و در نتیجه سطح عاری از اکسید روتنیوم می‌شود. در نتیجه زیرلایه تیتانیومی در معرض واکنش با کلر قرار می‌گیرد، که در اثر این واکنش زیرلایه نیز خورده شده و شیارهای روی سطح نمونه به وجود می‌آیند. براساس نتایج بدست آمده و مطالعات انجام شده، می‌توان گفت شروع خوردگی در دمای بالا و در نمک مذاب به دلیل گسیختگی پوشش محافظ اکسید روتنیوم بر روی فلز تیتانیوم بوده که در اثر آن فلز تیتانیوم زیرلایه در معرض نمک مذاب قرار گرفته و در نتیجه نمک مذاب به طور مستقیم به فلز زیرلایه نفوذ می‌کند. در خوردگی دمای بالا، معمولاً محصولات واکنش خوردگی به صورت رسوبات اکسیدی بر روی سطح آند رسوب می‌کنند [۱۴]. براساس مطالعات انجام شده، مشخص شده است که مکانیزم انحلال RuO_2 در محیط کلرید کلسیم مذاب به صورت واکنش‌های زیر می‌باشد [۷]:

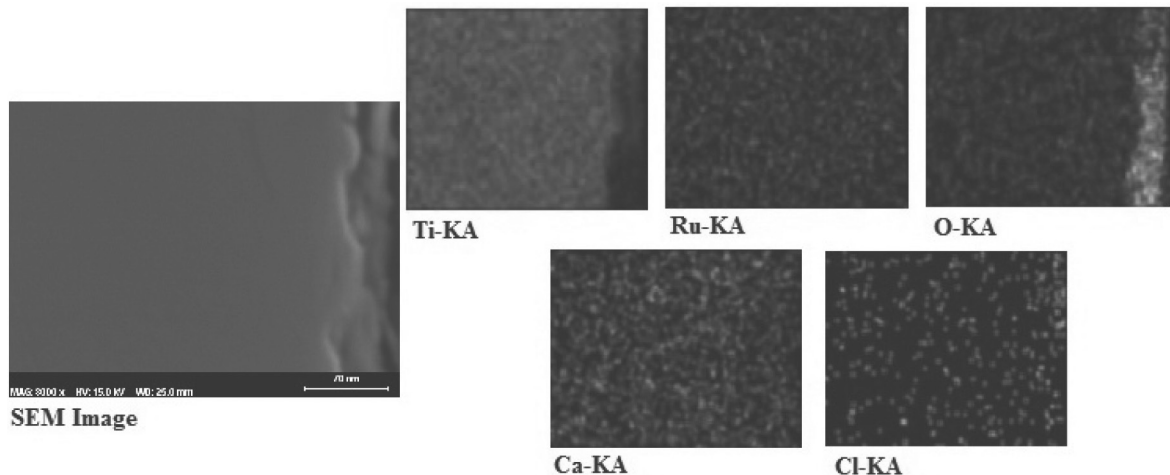


توجه به افزایش مقدار آهن نسبت به ناحیه (ب) و همچنین نبود کلسیم در این منطقه به نظر می‌رسد که این منطقه حاوی اکسید آهن است. در ناحیه (ج) که در شکل (۶-الف) نیز نشان داده شده است، سطح زیرلایه دچار خوردگی شدید شده و ساختار شیاردار به وجود آمده است. در اثر انحلال پوشش اکسید روتنیوم، سطح زیرلایه عاری از پوشش شده و در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد. در نتیجه یک فصل مشترک بین نمک مذاب و زیرلایه تیتانیوم به وجود می‌آید. در طول فرآیند الکترولیز نمک مذاب، کلر با تیتانیوم زیرلایه واکنش انجام می‌دهد و کلرید تیتانیوم تشکیل می‌شود، که در نمک مذاب حل شده و بنابراین مجدداً سطح جدیدی در برابر واکنش کلریزاسیون قرار می‌گیرد. به این ترتیب سطح فلز دچار خوردگی شدید شده و شیارهای موجود روی سطح نمونه به وجود می‌آید. مکانیزم تشکیل این شیارها براساس واکنش کلی زیر می‌تواند بیان شود [۱۴]:



الکترون تولید شده در واکنش بالا بر روی سطح کاتد قرار گرفته و موجب احیاء TiO_2 به فلز تیتانیوم می‌شود. همچنین یون Ca^{2+} نیز در اثر واکنش اکسیداسیون باعث تشکیل CaO بر روی آند می‌شود. برای نشان دادن توزیع عناصر مهم و تاثیرگذار در حین آزمون خوردگی که در بالا به آنها اشاره شد، از لایه خورده شده این نمونه آنالیز X-ray Map گرفته شد که نتایج آن در شکل (۵) نشان داده شده است.

همانطور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، نحوه توزیع روتنیوم در نمونه نشان می‌دهد که این عنصر بر روی سطح نمونه به مقدار بسیار کمی وجود دارد و تحت تاثیر فرآیند نفوذ به درون زیرلایه تیتانیوم نفوذ کرده است. در نتیجه می‌توان گفت که در اثر این نفوذ، یک ترکیب بین فلزی بین روتنیوم و تیتانیوم تشکیل شده است. تشکیل این ترکیب باعث شده است که از میزان اکسیداسیون زیرلایه کاسته



شکل ۵- آنالیز X-Ray Map از نمونه آند اکسید روتنیوم پس از ۱۶ ساعت خوردگی در دمای ۹۵°C در کلرید کلسیم مذاب

با توجه به شکل (۶-الف)، مشاهده می‌شود که آند تیتانیوم در اثر قرار گرفتن در معرض نمک مذاب کلرید کلسیم، مورد حمله نمک خورنده قرار گرفته و سطح آن به صورت پلکانی شکل شده است. با توجه به آنالیز EDS از سطح نمونه در ناحیه (الف)، می‌توان گفت که اکسید تیتانیوم و اکسید کلسیم به عنوان محصولات خوردگی در سطح نمونه تشکیل شده‌اند. علاوه بر این، همانطور که در این تصویر نیز مشخص است در برخی نواحی بر روی سطح آند (ناحیه ب)، ناخالصی‌هایی قرار گرفته است. با توجه به آنالیز EDS از این ناحیه نیز می‌توان گفت که لایه رسوبی بر روی آند حاوی اکسید کلسیم و اکسید تیتانیوم است. به نظر می‌رسد کلسیم موجود در این لایه، در اثر واکنش تجزیه نمک مذاب بر روی آند در فصل مشترک مذاب و آند تیتانیوم قرار گرفته است. این لایه اکسیدی در اثر مکانیزم اکسیداسیون حین فرآیند، بر طبق واکنش‌های (۳) و (۴) در فصل مشترک مذاب/ آند تیتانیوم به وجود می‌آید. شکل (۶-ب)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع آند تیتانیوم را نشان می‌دهد. در این شکل فازها و مناطق تشکیل

بر اساس این واکنش‌ها، RuO_2 با انجام واکنش با نمک مذاب کلرید کلسیم به صورت ترکیبات کلریدی درون مذاب حل می‌شود و اکسیژن در مرحله بعد منجر به انجام فرآیند اکسیداسیون بر روی سطح آند شده و همچنین اکسید کلسیم نیز به عنوان محصول خوردگی بر روی آند رسوب می‌کند [۱۵].

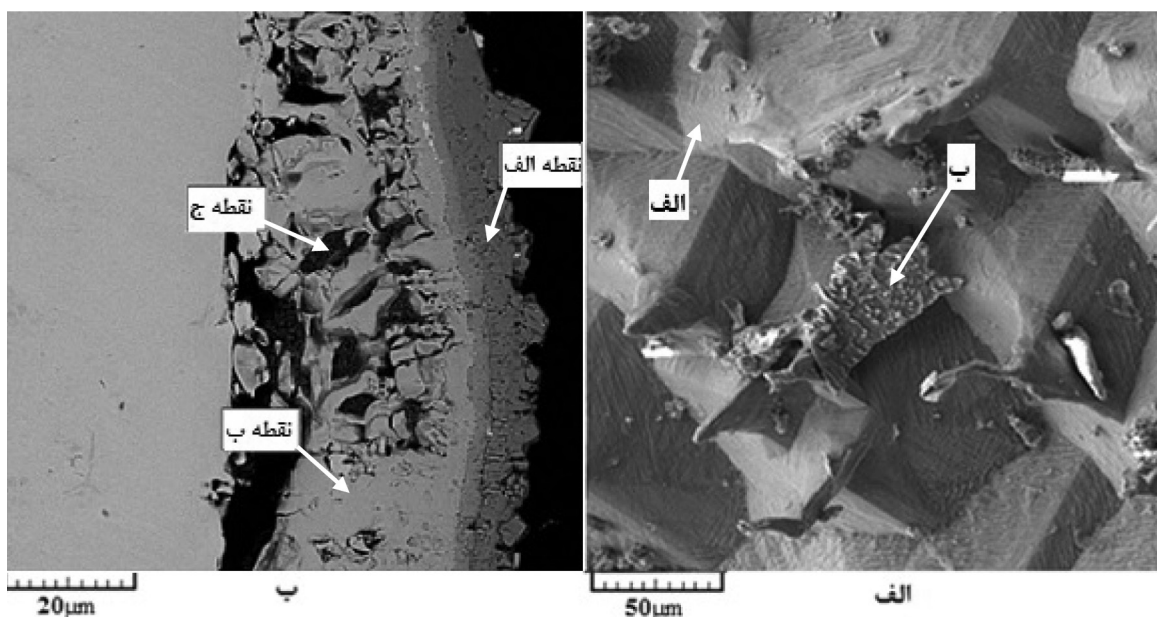
شکل (۶)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح و مقطع آند تیتانیوم را پس از الکترولیز به مدت هشت ساعت در نمک مذاب کلرید کلسیم نشان می‌دهد. مقادیر عناصر شناسایی شده از سطح و مقطع تیتانیوم نیز به ترتیب در جداول (۴) و (۵) آورده شده است.

جدول ۴- آنالیز EDS از آند تیتانیوم از نقاط مشخص شده در شکل ۶- الف (برحسب درصد وزنی)

عناصر	Ti	O	Ca	Cl
ناحیه الف	۴۱/۱۱	۳۱/۱۸	۲۷/۷۱	-
ناحیه ب	۳۶/۷۲	۳۶/۶۱	۲۶/۰۲	۰/۶۵

جدول ۵- آنالیز EDS از سطح مقطع آند تیتانیوم از نقاط مشخص شده در شکل ۶- ب (برحسب درصد وزنی)

عناصر	Ti	O	Ca	Cl	Al
نقطه الف	۴۶/۸۸	۳۰/۹۶	۲۲/۱۶	۰	-
نقطه ب	۹۲/۶۱	۷/۳۹	۰	۰	-
نقطه ج	۲۰/۹۸	۴۹/۴۰	۰/۹۷	۰/۰۸	۲۸/۵۷



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از آند تیتانیوم پس از هشت ساعت خوردگی در کلرید کلسیم مذاب در دمای ۹۵°C . الف) سطح آند، ب) سطح مقطع آند

که در نتیجه تیتانیوم در معرض تخریب شدید قرار می‌گیرد. از سوی دیگر همانطور که قبلاً نیز بیان شد، به دلیل نفوذ روتنیوم در زیر لایه تیتانیوم و تشکیل ترکیب بین فلزی، نرخ مکانیزم‌های انحلال و اکسیداسیون سطح در آندهای خنثی کاهش پیدا می‌کند. بنابراین ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح آندهای خنثی بسیار کمتر از آند تیتانیوم بدون پوشش می‌شود.

نتیجه گیری

بررسی‌ها نشان داد که با افزایش زمان الکترولیز، پوشش اکسید روتنیوم در اثر واکنش با کلر ناشی از تجزیه نمک مذاب، با تشکیل ترکیب کلرید روتنیوم درون نمک مذاب حل شده است و در نتیجه سطح آند عاری از پوشش در معرض نمک مذاب قرار گرفته و خورده شد. از سوی دیگر به دلیل دمای بالای فرآیند الکترولیز بخشی از روتنیوم پوشش، در اثر خمیری شدن سطح و مکانیزم نفوذ به درون زیر لایه نفوذ می‌کند. در اثر این نفوذ و تشکیل ترکیب بین فلزی بین تیتانیوم و روتنیوم، همچنین تشکیل شدن لایه نازک اکسیدی سطحی در اثر اکسیداسیون آند، نرخ انحلال زیر لایه در نمک مذاب کاهش پیدا کرده است. از سوی دیگر با مقایسه رفتار آند تیتانیوم بدون پوشش با آند حاوی پوشش می‌توان دریافت که ضخامت لایه تشکیل شده بر روی آند تیتانیوم بدون پوشش بسیار بیشتر از آند حاوی پوشش اکسید روتنیوم است، که دلیل این امر نفوذ روتنیوم به درون زیر لایه تیتانیومی است. با توجه نتایج بدست آمده از رفتار آندهای خنثی مورد استفاده در این پژوهش می‌توان دریافت که عملکرد آند خنثی با پوشش اکسید روتنیوم در مقایسه با آند گرافیتی، به دلیل انحلال این پوشش‌ها در نمک مذاب، در مقایسه با آندهای گرافیتی چندان رضایت بخش نیست. بنابراین به نظر می‌رسد، استفاده از پوشش اکسید روتنیوم به تنهایی نمی‌تواند مقاومت به خوردگی مناسبی در برابر نمک مذاب داشته باشد و به دلیل هزینه تولید بالای این آندها در مقایسه با آند گرافیتی، قابلیت تجاری شدن را ندارد.

شده ناشی از خوردگی در اثر تماس با نمک مذاب کلرید کلسیم قابل مشاهده است. در این شکل دو لایه خوردگی مجزا، شامل لایه‌های خوردگی (الف) و (ب) مشخص شده است. براساس شکل (۶-ب) در لایه خورده شده نمونه تیتانیوم، سه ناحیه بر روی نمونه مشخص شده است. در ناحیه (الف) که لایه اکسیدی بالایی نمونه بوده و ضخامت آن حدود $20\ \mu\text{m}$ است، مشاهده می‌شود که حاوی تیتانیوم، اکسیژن و کلسیم است. بنابراین به نظر می‌رسد، لایه اکسیدی تشکیل شده حاوی اکسید تیتانیوم و اکسید کلسیم است.

در ناحیه (ب) که لایه زیرین خوردگی بوده و ضخامت آن حدود $60\ \mu\text{m}$ است، دو عنصر تیتانیوم و اکسیژن شناسایی شده است. بنابراین بر طبق این آنالیز، لایه خوردگی زیرین به دلیل اکسیداسیون سطح تیتانیوم ناشی از دمای بالای فرآیند و در اثر واکنش با اکسیژن، شامل اکسید تیتانیوم است. براساس شکل (۶-ب) در لایه زیرین نواحی تیره رنگی به شکل جزیره مشاهده می‌شود (ناحیه ج). با توجه به نتایج EDS از این ناحیه ملاحظه می‌گردد که علاوه بر عناصر تیتانیوم، اکسیژن و مقدار کمی کلسیم، آلومینیوم نیز در این ناحیه شناسایی شده است. به نظر می‌رسد که حضور Al در این مناطق به سبب آلوده شدن نمک مذاب است. در اثر این آلودگی، در حین فرآیند الکترولیز بر روی سطح نمونه قرار گرفته و به صورت یک ناخالصی از طریق ترک‌های سطحی به داخل لایه اکسیدی زیرین نفوذ می‌کند. آلومینیوم در اثر واکنش با اکسیژن در این ناحیه و با تشکیل Al_2O_3 در لایه خوردگی رسوب کرده و در حفرات ایجاد شده محبوس می‌شود.

با مقایسه لایه اکسیدی تشکیل شده در آند تیتانیوم بدون پوشش (شکل ۶-ب) و آند اکسید روتنیوم (شکل ۵)، مشاهده می‌شود که ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی آند تیتانیوم به مراتب بیشتر از آند اکسید روتنیوم است. ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی آند تیتانیوم حدود $80\ \mu\text{m}$ و ضخامت لایه اکسیدی آندهای اکسید روتنیوم و پلاتین حدود $2\ \mu\text{m}$ است. با توجه به این تفاوت ضخامت می‌توان گفت که خوردگی آند تیتانیوم بدون پوشش چندین برابر آندهای حاوی پوشش RuO_2 است. علت اصلی این اختلاف در ضخامت لایه اکسیدی نبود پوشش مناسب بر روی آند تیتانیوم است. در اثر نبود پوشش، مکانیزم اکسیداسیون و انحلال تیتانیوم در نمک مذاب با سرعت بیشتری رخ می‌دهد،

مراجع

- [1] S. Liu, "A study of preparation of titanium metal by the electrochemical reduction of titanium dioxide in molten salt", The Second International Conference on Mining Engineering and Metallurgical Technology, 2011, Pp. 1-6.
- [2] B. Wang, L. Zhou, X. Lan, X. Zhao, J. Cui, "Cathode Preparation of Electrochemical Reduction Process of TiO_2 to Titanium", Rare Metal Materials and Engineering, Vol. 39, 2010, Pp. 1513-1518.
- [3] K. Sommer, B. Friedrich, "Titanium Molten Salt Electrolysis-Latest Developments", RWTH Aachen University, Aachen, Germany, 2005.
- [4] A. J. Fenn, G. Cooley, D. Fray, L. Smith, "Exploiting the FFC Cambridge process", Advanced materials and processes, Cambridge University, England, 2004, Pp. 51-53.
- [5] G. Chen, D. Fray, T. Farthing, "Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten $CaCl_2$ ", nature, Vol 407, 2000, Pp. 361-364.
- [6] Ch. Nagesh, C. S. Ramachandran, "Electrochemical process of titanium extraction", Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17, 2007 Pp. 429-443.
- [7] H. Yin, L. Gao, H. Zhu, X. Mao, F. Gan, D. Wang, "On the development of metallic inert anode for molten $CaCl_2$ - CaO System", Electrochimica Acta 56, 2011, Pp3296-3302.
- [8] I. Galasiu, R. Galasiu, J. Thonstad, "Inert anodes for aluminium electrolysis", 1st edition, Aluminium-Verlag Marketing & Communication GmbH, Germany, 2007
- [9] D. Wang, W. Xiao, "Inert Anode Development for High-Temperature Molten Salts", Molten Salts Chemistry, 2013, Pp. 171-186
- [10] 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, Issue 3, 2006, Pp 369-380.
- [11] G. Chen, D. Fray, T. Farthing, "Cathodic Deoxygenation of the Alpha Case on Titanium and Alloys in Molten Calcium Chloride", Metallurgical and materials Transactions B, Vol. 32B, 2001, Pp. 1041-1052
- [12] G. R. P. Malpass, R. S. Neves, A. J. Motheo, "A comparative study of commercial and laboratory-made $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ DSA electrodes: "In situ" and "ex situ" surface characterisation and organic oxidation activity", Electrochimica Acta 52, 2006, Pp. 936-944.
- [13] S. Jiao, D. J. Fray, "Development of an inert anode for electrowinning in Calcium Chloride-Calcium Oxide Melts", Metallurgical and materials Transactions B, Vol. 41B, 2010, Pp. 74-79.
- [14] A. M. Kruiženga, "Corrosion Mechanisms in Chloride and Carbonate Salts", Sandia National Laboratories, 2012.
- [15] D. Wang, W. Xiao, "Inert Anode Development for High-Temperature Molten Salts", Molten Salts Chemistry, 2013, Pp. 171-186.