

تأثیر پارامترهای فرایند ساخت بر خواص و ریزساختار کامپوزیت‌های بر پایه فریت نیکل مورد استفاده به عنوان آند خنثی در سیستم الکترولیز آلومینیم

پریناز ضرابیان، مهدی کلانتر^{*}، مسعود مصلائی پور، علیرضا مشرفی
دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه یزد

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۰۴/۲۹ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۲/۱۱/۲)

چکیده - مواد بر پایه فریت نیکل به دلیل مقاومت شیمیایی (عدم انحلال در الکترولیت و مقاومت به اکسیداسیون)، پایداری گرمایی، مقاومت مکانیکی، رسانایی لازم و مقاومت به شوک گرمایی به خصوص از نوع سرمت به عنوان آند خنثی در سیستم الکترولیز آلومینیموم مطرح و مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پژوهش نمونه‌های کامپوزیتی $\text{NiO/NiFe}_2\text{O}_4$ با مقادیر ۵۰، ۱۰ و ۱۵ درصد NiO و نمونه‌های سرمت $\text{Cu/NiFe}_2\text{O}_4$ با مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد مس به روش متالورژی پودر تهیه شد و توسط تحلیل پراش اشعه ایکس^۱ (XRD)، بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (SEM)، اندازه گیری چگالی و خواص مکانیکی مانند استحکام^۳ و چقرمگی^۴ (آزمایش خمش سه نقطه ای^۵)، آزمایش رسانایی^۶ و مقاومت به خوردگی^۷ مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهد که برای کامپوزیت $\text{NiO/NiFe}_2\text{O}_4$ میزان چگالی نسبی کامپوزیت با افزایش درصد نیکل تا ۵٪ افزایش و در بالاتر از آن کاهش می‌یابد در حالی که استحکام همواره کم می‌شود. اما از آنجایی که NiO چقرمگی و مقاومت خوردگی کامپوزیت را افزایش می‌دهد، کامپوزیت $\text{NiO/NiFe}_2\text{O}_4$ ۱۰٪ می‌تواند شرایط بهینه را به عنوان یک آند خنثی ایجاد نماید. برای سرمت بر پایه فریت نیکل میزان چگالی نسبی تا ده درصد مس افزایش و در مقادیر بالاتر کاهش می‌یابد در حالی که با افزایش مس تا پانزده درصد همواره استحکام افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است که تا پنج درصد مس نرخ افزایش استحکام چشم‌گیرتر است. رسانایی نمونه‌های سرمت با افزایش درصد مس به طور چشم‌گیری افزایش می‌یابد و تنها نقطه ضعف سرمت در مقایسه با کامپوزیت کاهش مقاومت به خوردگی با حضور فاز فلزی است.

واژگان کلیدی: آند خنثی، سرمت، کامپوزیت، فریت نیکل، مس، متالورژی پودر، خواص مکانیکی، ریزساختار

^{*} مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: Mkalantar@yazd.ac.ir

Fabrication and Characterization of Nickel Ferrite Based Inert Anodes for Aluminum Electrolysis

P. Zarrabian, M. Kalantar*, M. Mosallacepour, A. Mashreghi

Department of Mining and Metallurgy, Yazd University, Yazd, Iran.

Abstract: Nickel ferrite based cermets and their relevant composites have been widely used as inert anodes for aluminum electrolysis due to their good combination of chemical resistance, thermal stability and mechanical properties. In this study, various $\text{NiO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ composites consisting of 5, 10 and 15% NiO in conjunction with $\text{Cu}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ cermets containing 0.5, 10 and 15% Cu were prepared by powder metallurgy method. The degradation resistance of the developed inert composites was examined under hot corrosion condition by plunging samples in to the molten electrolyte at 1000°C . The strength, toughness, hardness, relative density, microstructural observation, phase analysis and electrical resistivity were evaluated by 3-points bending tests, Vickers method, Archimedes method, scanning electron microscope, x-ray diffraction and conventional direct current four-probe techniques, respectively. The experimental results for $\text{NiO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ composites showed that a significant improvement of toughness and degradation resistance continuously occurred with a moderate decrease in strength by increasing NiO content, while the relative density was increased only up to 5% NiO content. By increasing the Cu content in the cermet samples, all the properties such as strength, toughness and electrical conductivity were improved considerably but the degradation resistance decreased.

Keywords: Inert anode, Cermet, Composite, Nickel ferrite, Aluminum electrolysis, Powder metallurgy.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر در فرایند تولید آلومینیوم بیش‌تر فعالیت‌ها و پژوهش‌ها بر روی مسئله بهبود و توسعه آندهای خنثی در راستای جایگزینی آن‌ها به جای آندهای کربنی موجود در سلول‌های الکترولیز هال-هرولت^۱ تمرکز یافته است. در این فرایند از کریولیت مذاب (Na_3AlF_6) که یک نمک خورنده است به عنوان الکترولیت استفاده شده است که آلومینا در آن حل و به واسطه یک سیستم الکتروشیمیایی آند و کاتد یون‌های آلومینیم در کاتد احیاء می‌شود. یون اکسیژن در سطح آند اکسید و با کربن به شکل گازهای منواکسید و دی اکسید کربن در می‌آید و آند کربنی بتدریج مصرف می‌شود. علاوه بر این گازهای از نوع فلورید کربن به واسطه واکنش آند کربنی با الکترولیت متصاعد می‌شود که برای سلامتی بسیار مضر است، این در حالی است که یک آند خنثی غیر کربنی فقط گاز اکسیژن تولید می‌کند. بدین ترتیب از مزایای آندهای خنثی در مقایسه با آندهای کربنی می‌توان به عدم آلودگی زیست محیطی، مصرفی نبودن، عدم نیاز به تعویض آند و عدم توقف چرخشی سلول‌های فرایند الکترولیز، کاهش

هزینه‌ها و کاهش مصرف انرژی الکتریکی اشاره نمود [۷-۱]. پس از سال‌ها پژوهش چهار دسته آند خنثی برای الکترولیز آلومینیوم معرفی شده‌اند که شامل آندهای فلزی یا آلیاژی (آهن-کرم، آهن-نیکل، نیکل-کرم)، سرامیکی (فریت‌های نیکل، مس، کبالت و روی، و اکسیدهای فلزی مانند نیکل، سریم، لیتیم، قلع و اسپینل آن‌ها)، سمرت‌ها (بر پایه فریت‌ها و اکسیدهای نام‌برده و فاز فلزی نیکل، مس و آلیاژهای آن‌ها) و کامپوزیت‌ها (بر پایه فریت‌ها با حضور انواع اکسیدهای فلزی) هستند.

آندهای آلیاژی چکش خواری و رسانایی الکتریکی خوبی دارند، اما پایداری گرمایی و مقاومت به خوردگی کمی دارند [۸ و ۹]، در حالی که آندهای سرامیکی در زمینه ترد و شکننده‌اند و هدایت الکتریکی ضعیفی دارند، ولی از دیرگدازی و مقاومت خوردگی خوبی برخوردارند [۱۰-۱۵]. آندهای از نوع سمرت با داشتن خصوصیات مثبت سرامیک (مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون و دیرگدازی بالا) و فلز (رسانایی و مقاومت به شوک گرمایی بالا) می‌تواند شرایط و خواص بهینه را به عنوان یک آند در محیط الکترولیز آلومینیوم فراهم نماید. در این میان آند خنثی ساخته شده بر پایه فریت نیکل به دلیل استحکام بالا،

پایداری خوب در دماهای بالا و مقاومت به خوردگی مناسب مورد توجه قرار گرفته است [۱۶-۱۹]. بر اساس نتایج بدست آمده با افزایش ترکیباتی مانند اکسید وانادیم [۱۲]، زیرکونیا [۱۱]، اکسید ایتربیم [۱۵] و اکسید باریم [۱۰] به مواد بر پایه فریت نیکل می‌توان خواص آن را در راستای کاربرد به عنوان آند خنثی بهبود داد. اکثریت آن‌ها می‌توانند مقاومت به خوردگی را به واسطه تشکیل اسپینل، رشد دانه و افزایش قابلیت زینترینگ افزایش دهند. علاوه بر این بعضی از آن‌ها مانند اکسید باریم رسانایی الکتریکی را به علت شکل‌گیری جاهای خالی اکسیژنی و تشکیل ترکیباتی رسانا مانند انواع فریت‌های باریم افزایش می‌دهند. زیرکونیا توسط انتقال فازی و ایجاد حوزه‌های فشاری تا یک میزان ۵/۰٪ استحکام خمشی و چقرمگی فریت‌ها را افزایش می‌دهد، اما مقاومت به خوردگی به دلیل ایجاد ریزترک‌ها کاهش می‌یابد [۱۱]. بر اساس یک کار پژوهشی با افزایش درصد فاز فلزی مس-نیکل تا یک حد بهینه در کامپوزیت فریت نیکل با ۱۰٪ اکسید نیکل هر چند مقاومت به خوردگی کاهش می‌یابد، اما استحکام خمشی روند افزایشی دارد که به کاهش تخلخل مربوط است. این در حالی است که همواره چقرمگی، رسانایی و مقاومت به شوک گرمایی افزایش می‌یابد [۱۶]. بررسی بر روی آندهای آلیاژی نشان می‌دهد که وجود آلومینیم در آندهای از نوع فلزی و آلیاژی به دلیل تشکیل فیلم اکسیدی آلومینا بر روی سطح آند آن را از حمله شیمیایی نمک کریولیت مذاب محافظت می‌نماید [۸]. آلیاژهای بر پایه نیکل با عنصر آلیاژی آلومینیم و آهن به دلیل تشکیل ترکیب آلومیناید نیکل در مغز و تشکیل لایه محافظ اکسید و فریت نیکل در سطح استحکام و مقاومت به خوردگی لازم را برای شرایط الکترولیز فراهم می‌آورند [۹].

در این پژوهش تاثیر درصد اکسید فلزی NiO در کامپوزیت فریت نیکل - اکسید نیکل و درصد مس در سرامت‌های با زمینه فریت نیکل بر روی ریز ساختار و خواص آن‌ها مورد بررسی گرفته است.

۲- روش پژوهش

۲-۱- مواد اولیه و فرایند ساخت نمونه‌ها

برای ساخت نمونه‌های NiFe_2O_4 ، $\text{xNiO-NiFe}_2\text{O}_4$ ، $\text{xCu-NiFe}_2\text{O}_4$ ، از پودرهای مس، اکسید آهن، اکسید نیکل با خلوص ۹۹/۹٪ (Pechiney-Altech-France) به عنوان مواد اولیه استفاده شد. در این پژوهش از فرایند متالورژی پودر برای ساخت نمونه‌ها استفاده شد، به طوری‌که در ابتدا پودرهای Fe_2O_3 و NiO با نسبت استوکیومتری در یک آسیاب از نوع فست میل به مدت پنج ساعت آسیاب‌کاری و سپس در کوره به مدت سه ساعت در دمای 1000°C کلسینه شدند [۱۴-۲۰ و ۱۰-۱۲] تا فریت نیکل حاصل شود. در مرحله بعد برای ساخت کامپوزیت یا سرامت به ترتیب پودر NiO یا Cu به صورت جداگانه به نسبت‌های ۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪ به پودر فریت نیکل اضافه و دوباره در آسیاب مخلوط و همگن سازی شدند. مخلوط‌های بدست آمده تحت فشار 100 MPa متراکم و قرص‌هایی به ابعاد 50 mm میلی‌متر قطر و 5 mm میلی‌متر در ضخامت تهیه شد. در نهایت نمونه‌های کامپوزیتی تحت دمای 1300°C [۱۲، ۱۴، ۲۰] در اتمسفر معمولی و نمونه‌های سرامتی در دمای 1200°C [۱۰-۱۹] در یک محیط احیایی (اتمسفر محافظت شده) پخت شدند. اتمسفر محافظت شده‌ای شامل بستری از مخلوط آلومینا و کک به نسبت ۵۰:۵۰، بر روی نمونه قرار داشت و مجموعه در داخل یک بوتله گرافیتی قرار گرفت تا از اکسیداسیون کربن یا کاربید سیلیسیم در ضمن پخت جلوگیری شود.

۲-۲- آنالیز حرارتی

برای تعیین دمای مناسب برای کلسیناسیون و سنتز فریت نیکل نمونه‌هایی از مخلوط اکسید آهن و اکسید نیکل به نسبت‌های مختلف و آسیاب‌کاری^۹ شده در زمان‌های مختلف مورد آزمایش آنالیز حرارتی افتراقی توسط دستگاه مدل STA504 قرار گرفتند.

۲-۳- ارزیابی فازی، ریزساختاری و اندازه گیری خواص

تحلیل فازی نمونه‌های مورد مطالعه با استفاده از دستگاه تفرق سنجی اشعه ایکس (XRD) مدل Xpert High Score Philips (با تابش Co K_α) انجام گرفت. مطالعه ریز ساختار به وسیله میکروسکوپ SEM مدل Vega3-Tescan انجام گرفت. در ضمن تحلیل نقطه ای در نواحی فازی مختلف توسط سیستم EDX^۱ مورد مطالعه قرار گرفت. چگالی نسبی با اندازه‌گیری جرم حجمی نمونه‌ها با روش ارشمیدس و مقایسه آن با چگالی نظری محاسبه شده است. به عنوان مثال برای نمونه ۱۰٪ وزن اکسید نیکل - ۹۰٪ وزنی فریت نیکل، چگالی نظری به صورت ادامه محاسبه شد.

$$\begin{aligned}\rho_{\text{NiO}}^{\text{th}} &= 6.67 \text{ gr/cm}^3 \\ \rho_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}^{\text{th}} &= 3.7 \text{ gr/cm}^3 \\ \rho_{\text{Comp}}^{\text{th}} &= \rho_{\text{NiO}}^{\text{th}} \times V_{\text{NiO}} + \rho_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}^{\text{th}} \times V_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} \\ V_{\text{NiO}} &= (\text{کسر حجمی اکسید نیکل}) = \\ 10/6.67 / (10/6.67 + 90/3.7) &= 0.058 \\ V_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} &= 1 - V_{\text{NiO}} = 1 - 0.058 = 0.942 \\ \rho_{\text{Comp}}^{\text{th}} &= 6.67 \times 0.058 + 3.7 \times 0.942 = 3.87 \text{ gr/cm}^3, \\ \rho_{\text{ارشمیدس}} &= 3.42 \text{ gr/cm}^3 \\ \% \rho_{\text{نسبی}} &= 3.42 / 3.87 \times 100 = 88.5\%\end{aligned}$$

اندازه‌گیری انقباض حجمی از مقایسه ابعاد قرص قبل و بعد از زینتر انجام گرفت. استحکام و چقرمگی نمونه‌ها با استفاده از روش سه نقطه ای بر روی نمونه‌های زینتر شده $(3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 45\text{mm})$ با سرعت بارگذاری $5^\circ/\text{min}$ به وسیله رابطه‌های (۱) و (۲) محاسبه شد که در آن‌ها F_f نیروی شکست که توسط آزمایش خمش اندازه‌گیری می‌شود، b عرض نمونه (4 mm) ، ضخامت نمونه (3 mm) ، L فاصله تکیه‌گاه‌ها (35 mm) ، a عمق شیار ایجاد شده و $F(a/w)$ یک تابع بر حسب نسبت عمق شیار به ضخامت نمونه است.

$$\sigma_f = 3/2 F_f L / (bh^2) \quad (1)$$

$$K_{IC} = \sigma_f (\pi a)^{1/2} F(a/w) \quad (2)$$

سختی با روش ویکرز با نیروی 30N و زمان بارگذاری ۱۰ ثانیه مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. آزمایش‌های رسانایی

الکتریکی به روش پروب چهار نقطه‌ای بر روی نمونه‌های $3 \times 4 \times 45 \text{ mm}^3$ پولیش شده انجام گرفت، به طوری که به وسیله منبع تغذیه DC ولتاژ و جریان مورد نظر به دو سر نمونه اعمال شد. سپس توسط دو جاروب کننده یا پروب در فواصل متغیر مقاومت ویژه مورد اندازه‌گیری قرار گرفت و عکس مقاومت ویژه به عنوان رسانایی در نظر گرفته شد. برای اندازه‌گیری مقاومت به خوردگی حدود 100°C گرم مخلوط پودری از کریولیت، AlF_3 ، CaF_2 با ترکیب NaF به AlF_3 برابر با ۳ به ۲، ۵٪ آلومینا و ۵٪ فلورید کلسیم تهیه و در یک بوتله گرافیتی با حجمی حدود 200 میلی‌لیتر ذوب شد. نمونه مورد آزمایش که تا دمای 800°C پیش گرم شده بود، توسط یک سیم فولادی در داخل الکترولیت در دمای 1000°C و زمان حدود ۶ ساعت غوطه‌ور شد. نمونه‌های آزمایش شده توسط محلول ۳۰٪ AlCl_3 در دمای 100°C مورد شستشو قرار گرفت و به طور کامل خشک شد. میزان خوردگی به وسیله تغییرات وزن نمونه قبل و بعد از غوطه‌وری مورد ارزیابی قرار گرفت. برای هر اندازه‌گیری حداقل سه نمونه استفاده و میانگین آن‌ها مد نظر قرار گرفته شد.

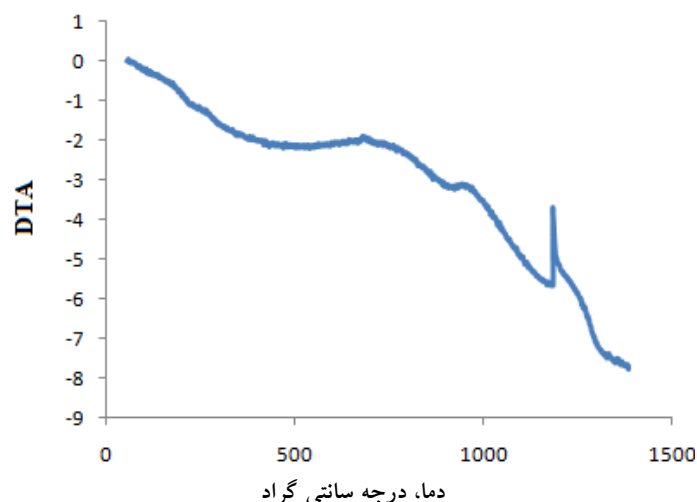
۳- بحث و نتایج

۳-۱- نتایج آنالیز حرارتی

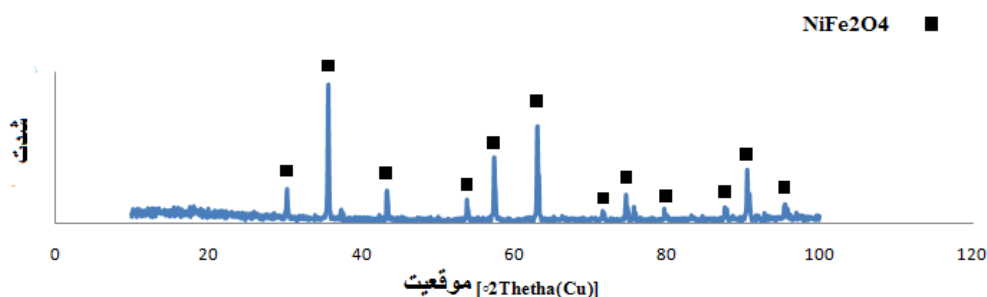
منحنی DTA^{۱۱} (شکل (۱)) برای نمونه‌های آسیاب‌کاری شده به مدت یک ساعت یک پیک گرمازا در دمای 1200°C را نشان می‌دهد که مربوط به تشکیل فریت نیکل است [۱۴]. وجود شیب منفی در منحنی تا 1200°C می‌تواند مربوط به بالا بودن انرژی فعال‌سازی لازم برای نفوذ^{۱۲} و شکل‌گیری مولکول فریت نیکل باشد.

طیف تفرق اشعه x برای نمونه DTA شده (شکل (۲)) هیچ گونه پیکی از اکسید نیکل و اکسید آهن را نشان نمی‌دهد که بیانگر شکل‌گیری کامل فریت نیکل و تایید کننده نتایج مربوط DTA به در شکل (۱) است.

مطابق شکل (۳) با افزایش زمان آسیاب‌کاری از یک ساعت



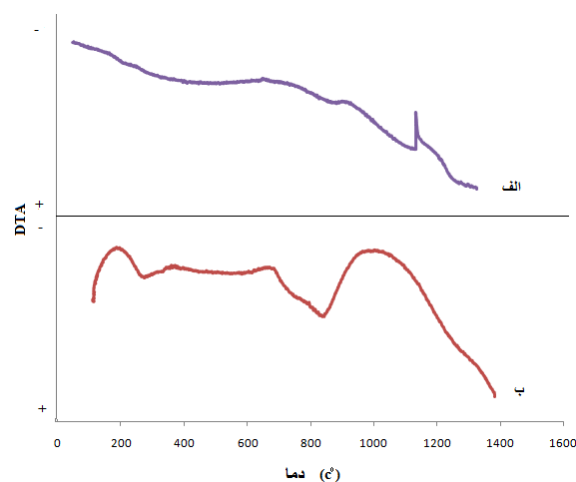
شکل ۱ - تحلیل حرارتی افتراقی مخلوط پودری اکسید آهن و اکسید نیکل به نسبت استوکیومتری و آسیاب کاری شده در یک ساعت



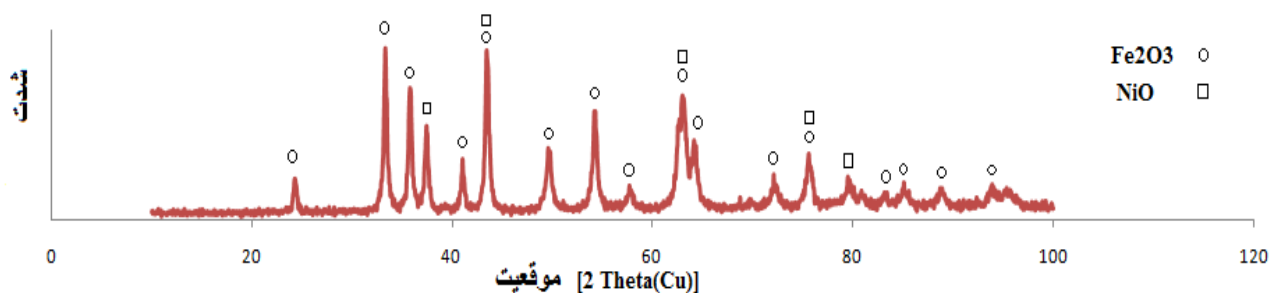
شکل ۲ - الگوی تفرق اشعه X مخلوط پودری اکسید آهن و اکسید نیکل DTA شده

به ۵ ساعت دمای تشکیل فریت نیکل از 1200°C به 1000°C می‌رسد که مربوط به پدیده فعال شدن ذرات پودر با افزایش زمان آسیاب کاری است. در حقیقت به واسطه افزایش تنش‌های پسماند ناشی از انرژی کرنشی الاستیکی، ناپایداری پودر و تمایل به تشکیل فریت نیکل با آزاد شدن انرژی افزایش می‌یابد و در نتیجه انرژی اکتیواسیون لازم برای تشکیل فریت نیکل کاهش می‌یابد.

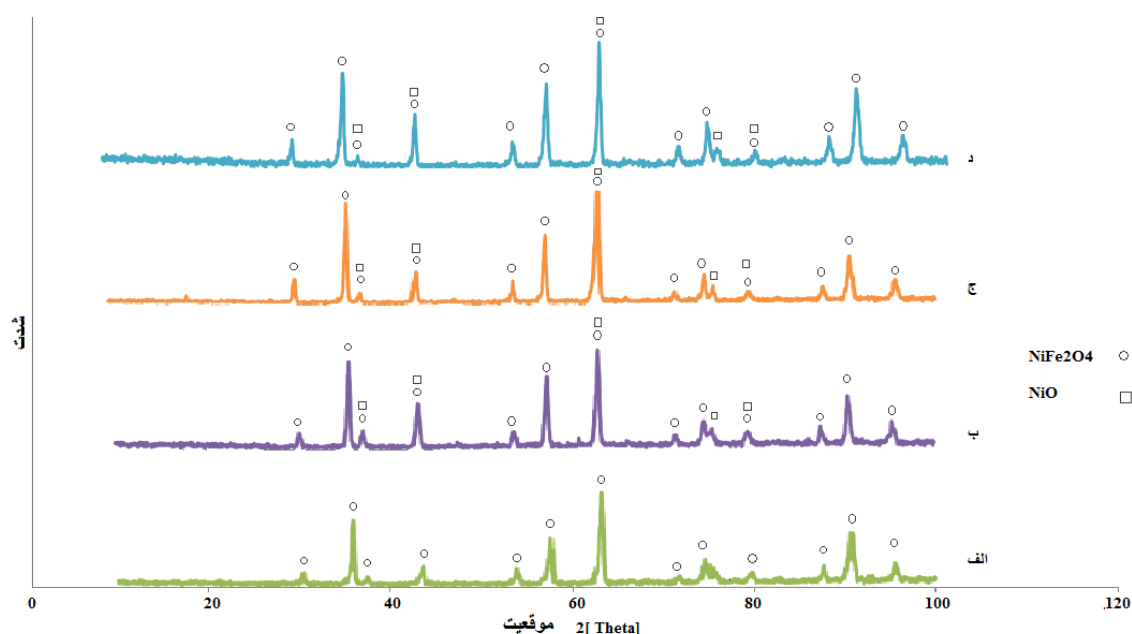
بر همین اساس تمام فرایندهای کلسیناسیون برای تشکیل فریت نیکل بر روی مخلوط پودری NiO و Fe_2O_3 در دمای 1000°C انجام گرفت. تحلیل XRD برای نمونه مخلوط پودری آسیاب کاری شده به مدت ۵ ساعت نشان می‌دهد که هیچ گونه فاز جدیدی شکل نمی‌گیرد (شکل (۴)) که نشانه بالا بودن انرژی اکتیواسیون برای تشکیل NiFe_2O_4 است.



شکل ۳ - منحنی‌های DTA برای مخلوط پودری اکسید آهن و اکسید نیکل آسیاب کاری شده به نسبت استوکیومتری به مدت (الف) یک ساعت و (ب) ۵ ساعت.



شکل ۴ - الگوی تفرق اشعه X نمونه خام مخلوط پودری Fe_2O_3 و NiO به نسبت استوکیومتری آسیاب کاری شده به مدت ۵ ساعت.



شکل ۵ - الگوی تفرق اشعه X نمونه‌های کامپوزیت $\text{xNiO/NiFe}_2\text{O}_4$ تهیه شده در دمای 1300°C :
الف) NiFe_2O_4 ، ب) $95\% \text{NiO} - 5\% \text{NiFe}_2\text{O}_4$ ، ج) $90\% \text{NiO} - 10\% \text{NiFe}_2\text{O}_4$ و د) $85\% \text{NiFe}_2\text{O}_4 - 15\% \text{NiO}$.

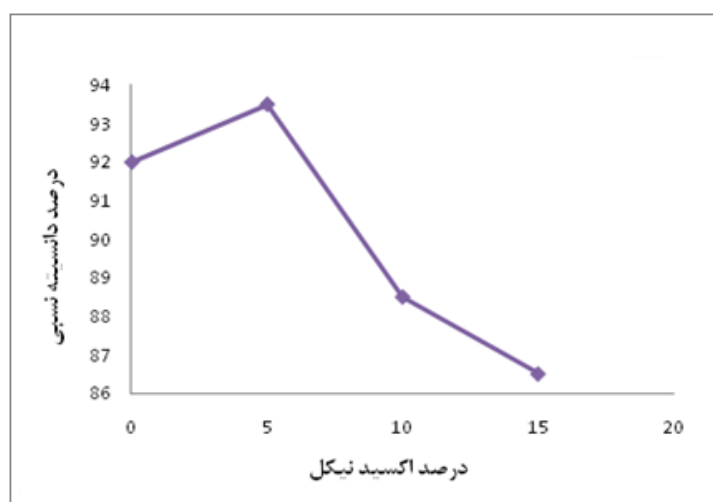
۳-۲- کامپوزیت $\text{xNiO/NiFe}_2\text{O}_4$

شکل‌های (۵- الف تا د) نتایج تفرق اشعه X برای انواع کامپوزیت‌های $\text{xNiO/NiFe}_2\text{O}_4$ زینتر شده در دمای 1300°C را نشان می‌دهد که فاز نهایی برای تمام نمونه‌ها، فریت نیکل است و متناسب با افزایش مقدار NiO شدت پیک‌های NiO نیز افزایش می‌یابد.

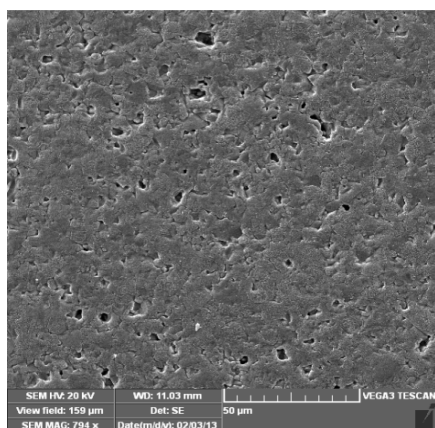
با افزایش درصد اکسید نیکل تا $5\% \text{NiO}$ چگالی نسبی نمونه‌های کامپوزیتی بر پایه فریت نیکل زینتر شده در دمای 1300°C افزایش اما در بالاتر از آن همواره کاهش می‌یابد.

(شکل (۶)). می‌توان گفت برای مقادیر بالاتر از $5\% \text{NiO}$ به دلیل ازدیاد فصل مشترک کم تراکم بین دو فاز NiO و NiFe_2O_4 چگالی کاهش می‌یابد، به طوری که مطابق جدول (۱) چگالی نسبی از 92% برای NiFe_2O_4 به $86/5\%$ برای کامپوزیت $15\% \text{NiO}$ می‌رسد.

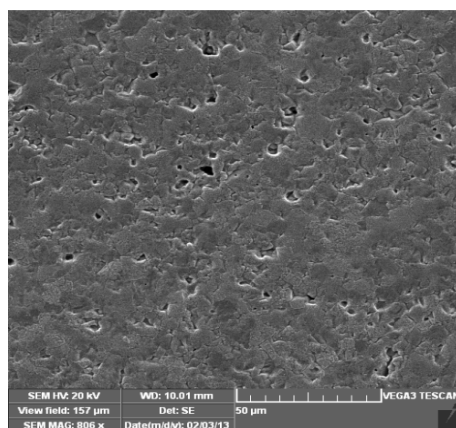
تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل (۷) تایید کننده نتایج مربوط به جدول (۱) است به طوری که برای 5% کم‌ترین تخلخل و برای 15% درصد نیکل وجود مرزهای بین فازی و توزیع حفره‌ها و تخلخل‌ها مشهودتر است.



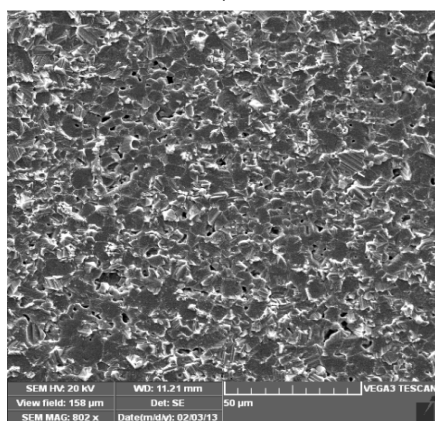
شکل ۶ - تغییرات چگالی نسبی کامپوزیت $\text{NiO/NiFe}_2\text{O}_4$ x زینتر شده در دمای 1300°C به عنوان تابعی از درصد NiO.



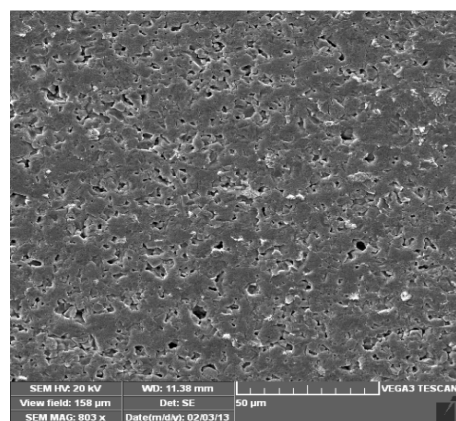
ب



الف



د



ج

شکل ۷ - تصویر SEM نمونه های کامپوزیت $\text{NiO/NiFe}_2\text{O}_4$ x در دمای 1300°C : (الف) $x=0$ ، (ب) $x=0.5$ ، (ج) $x=0.1$ و (د) $x=0.15$.

جدول ۱ - خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت‌های $x\text{NiO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ بر حسب درصد اکسید نیکل

نمونه	چگالی نسبی (%)	تخلخل (%)	انقباض حجمی (%)	استحکام خمشی (MPa)	سختی (HV)	چقرمگی ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)	رسانایی الکتریکی $(\Omega.\text{cm})^{-1}$	درصد افت وزنی در آزمایشات خوردگی
FN	۹۲	۸	۲۳/۶	۶۴/۳	۵۲۶	۳	۰/۰۴۳	۷
FN5	۹۳/۵	۶/۵	۳۰/۶	۹۵/۵	۸۰۶	۳/۳	۰/۰۹۵	۵/۵
FN10	۸۸/۵	۱۱/۵	۲۸	۵۰	۸۸۳	۳/۵۵	۰/۰۵۶	۳/۷۶
FN15	۸۶/۵	۱۳/۵	۱۶/۳۷	۴۰	۹۳۸	۳/۷۵	۰/۰۷۳	۰/۵

جدول ۲ - نتایج مربوط به تحلیل EDX برای نمونه‌های

کامپوزیتی $x\text{NiO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ با درصد مختلف NiO

نمونه	Fe/Ni	محدوده فازی
FN	۱/۹	NiFe_2O_4
	A:۲	NiFe_2O_4
	B:۰/۲۹	NiO
FN15	C : ۰/۳۱	NiO
	D : ۲/۱	NiFe_2O_4

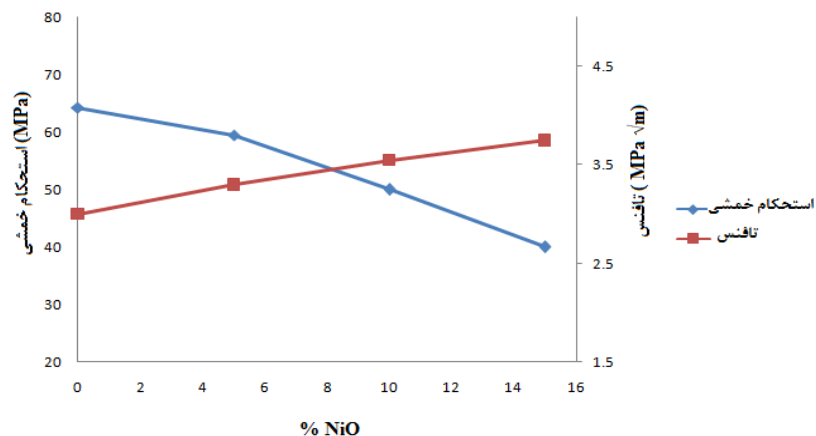
در کامپوزیت می‌شود. نتایج مشاهدات میکروسکوپی SEM نشان می‌دهد که با افزایش درصد NiO ریز ساختار به سمت درشت‌دانه‌گی میل پیدا می‌کند (شکل (۹)) که خود می‌تواند دلیلی بر کاهش استحکام باشد.

حضور اکسید نیکل در فریت نیکل سختی آن را افزایش می‌دهد به طوری که از ۵۲۶HV برای فریت نیکل به ۹۳۸ HV برای نمونه NiO ۱۵٪ می‌رسد. در حقیقت بلورهای کریستالی اکسید نیکل سختی بالاتری از بلورهای فریت نیکل دارند [۲۰]. مطابق نتایج XRD (شکل (۵))، هیچ گونه انحلال یا اسپینلی بین اکسید نیکل و فریت نیکل شکل نمی‌گیرد. بنابراین اتصال فیزیکوشیمیایی یا فصل مشترک شکل گرفته بین آن‌ها به نسبت ضعیف و مسیر آسانتری برای رشد ترک است. بنابراین با افزایش NiO به علت طولانی و پیچیده تر شدن مسیر رشد ترک انرژی رشد ترک کاهش می‌یابد و یک افزایش مقاومت به رشد ترک در نمونه ظاهر می‌شود که نتیجه آن افزایش چقرمگی است (جدول (۱)).

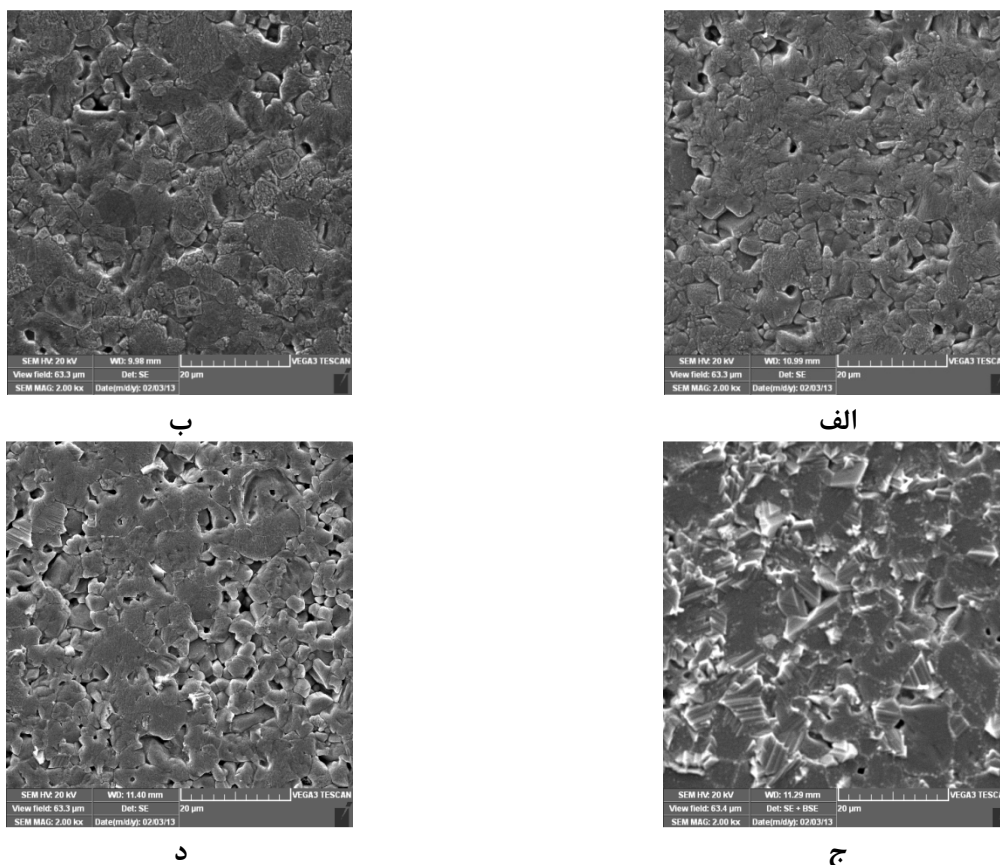
با توجه به نتایج تحلیل EDX در شکل (۱۰) و جدول (۲) برای نقاط A، B، C و D نمایش داده شده بر روی تصاویر میکروسکوپی الکترونی در شکل (۱۰-الف) دیده می‌شود که دانه‌های سیاه رنگ مربوط به فریت نیکل (نقطه A) و دانه‌های سفید رنگ (نقطه B) که بیش‌تر در مرزهای بین دانه‌ای پراکنده شده‌اند مربوط به اکسید نیکل است. هم‌چنین در تصویر شکل (۱۰-ب) که با بزرگ‌نمایی بالاتر است دانه‌هایی که بافت لایه ای دارند (نقطه C) اکسید نیکل و دانه‌هایی که بافتی صاف و صیقلی دارند (نقطه D) فریت نیکل است.

از طرفی مطابق نتایج داده شده در جدول (۱) مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار اکسید نیکل انقباض حجمی ابتدا تا NiO ۵٪ افزایش و سپس کاهش می‌یابد به طوری که برای کامپوزیت با NiO ۵٪، انقباض حجمی ۳۰/۶٪ و برای کامپوزیت با NiO ۱۵٪، ۱۶/۳۷٪ است که تایید کننده نتایج مربوط چگالی نسبی است (جدول (۱)). افزایش انقباض کامپوزیت تا ۵٪ مربوط به عملکرد اکسید نیکل به عنوان کمک زیتتر و کاهش میزان انقباض برای درصدهای بالاتر می‌تواند مربوط به غلبه ایجاد فضای متخلخل بین دانه‌های اکسید و فریت نیکل نسبت به نقش کمک زیتتری آن باشد.

استحکام خمشی کامپوزیت با افزایش درصد اکسید نیکل همواره کاهش یافته است (شکل (۸)) به طوری که استحکام از ۶۴/۳ MPa برای نمونه فریت به ۴۵/۷ MPa برای نمونه با NiO ۱۵٪ می‌رسد که می‌تواند به دلیل ایجاد فصل مشترک ضعیف در کامپوزیت باشد [۲۰]. وجود هرگونه عیوبی مانند تخلخل باعث بروز تمرکز تنش و افزایش احتمالی ریزترک‌ها



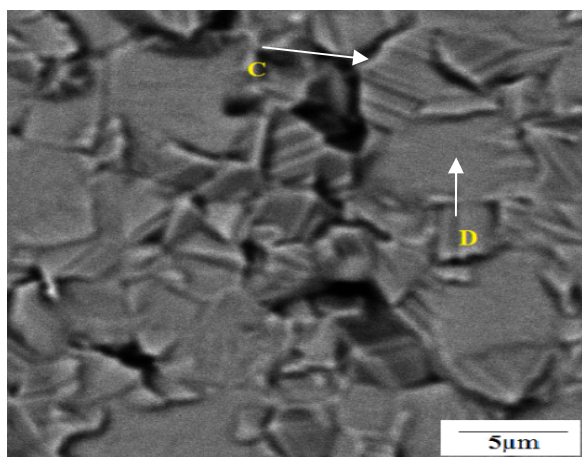
شکل ۸ - تغییرات استحکام خمشی و چقرمگی کامپوزیت $\text{NiO/NiFe}_2\text{O}_4$ x زیتر شده در دمای 1300°C به عنوان تابعی از درصد NiO .



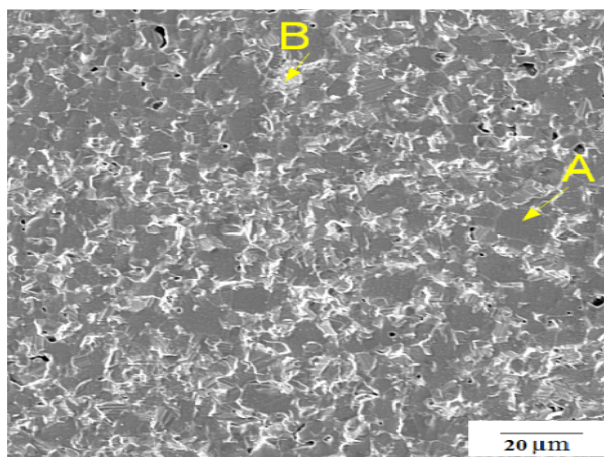
شکل ۹ - تصویر SEM نمونه های کامپوزیت $\text{NiO/NiFe}_2\text{O}_4$ x در دمای 1300°C (الف) $x=0$ (ب) $x=0.5$ (ج) $x=1.0$ (د) $x=1.5$.

اکسید نیکل فشار تجزیه فریت نیکل به دلیل کاهش غلظت آن کاهش و پایداری گرمایی آن افزایش می یابد. این گونه بیان شد است که فعالیت آهن (که بیش تر تمایل به انحلال دارد و اکثر کارهای تجربی افزایش غلظت آهن در الکترولیت را

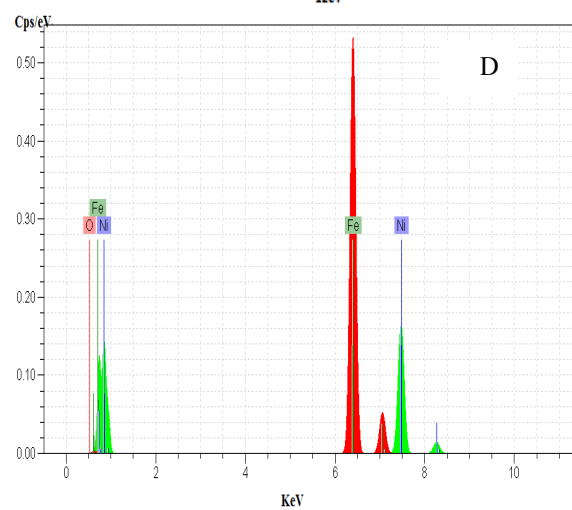
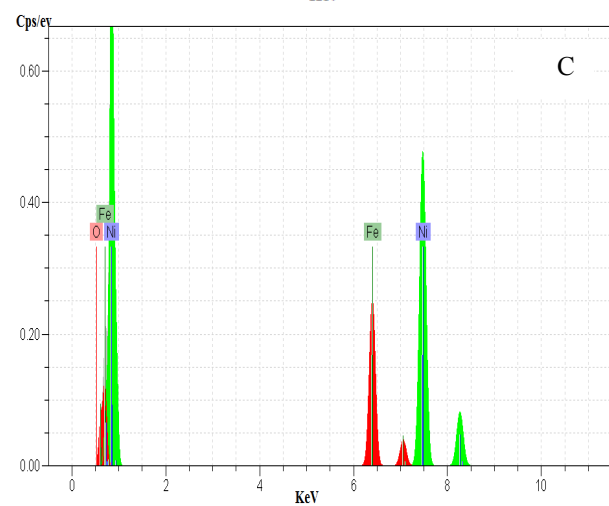
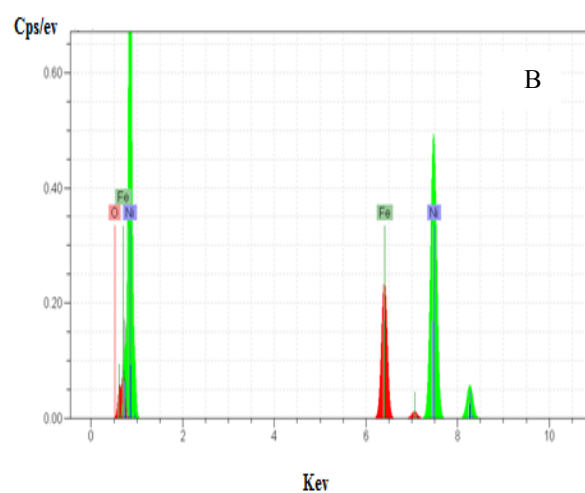
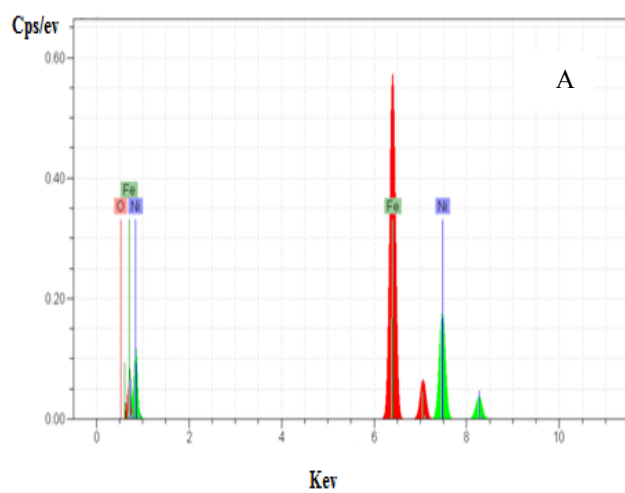
با توجه به جدول (۱) نتایج مقاومت به خوردگی برای نمونه ها در شرایط دمایی 1000°C و مدت زمان غوطه وری ۶ ساعت در نمک مذاب کریولیت نشان دهنده کاهش خوردگی نمونه کامپوزیتی با افزایش درصد NiO است. در حقیقت با حضور



ب

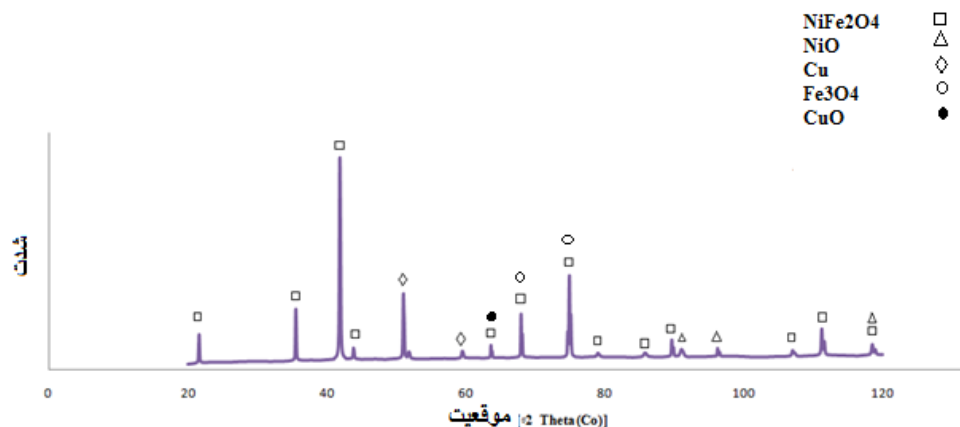


الف



ج

شکل ۱۰- الف) و ب) تصاویر SEM مربوط به نحوه توزیع فریت نیکل و اکسید نیکل در ساختار در دو بزرگنمایی متفاوت و ج) تحلیل EDS مربوط به نقاط A، B، C و D



شکل ۱۱ - الگوی تفرق اشعه X برای نمونه سرمت بر پایه NiFe_2O_4 با $10\% \text{Cu}$ در دمای 1200°C .

جدول ۳ - خواص فیزیکی و مکانیکی سرمتهای $\text{xCu/NiFe}_2\text{O}_4$ بر حسب درصد مس

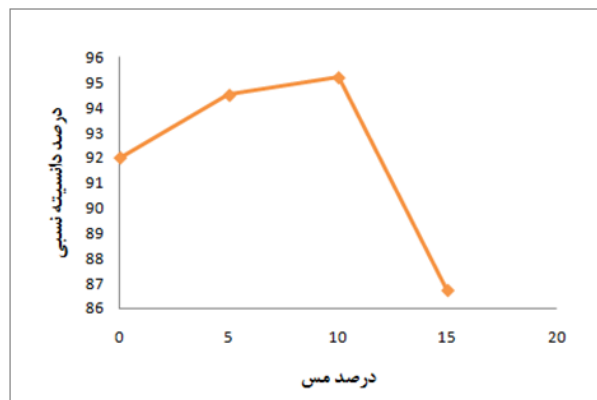
نمونه	چگالی نسبی (%)	تخلخل (%)	انقباض حجمی (%)	استحکام خمشی (MPa)	سختی (HV)	چقرمگی ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)	رسانایی الکتریکی ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹
FN	۹۲	۸	۲۳/۶	۶۴/۳	۵۲۶	۳	۰/۰۴۳
FNC5	۹۴/۵	۵/۵	۳۳/۴	۱۵۰	۴۰۰	۴/۱	۰/۴۸
FNC10	۹۵/۲	۴/۸	۳۴/۳	۱۷۰	۳۵۷/۷	۴/۷	۰/۶۲
FNC15	۸۶/۷	۱۳/۳	۲۰	۱۷۸	۲۳۰/۰۶	۵/۹	۰/۹۳

انجام شد، در حالی که در روش غیر مستقیم همان‌طور که در قبل اشاره شد، کلسیناسیون اولیه برای تشکیل فریت نیکل انجام و سپس با پودر مس مخلوط شد. نتایج مطالعات XRD بر روی نمونه سرمت $10\% \text{Cu}$ پخت شده در اتمسفر با بستر محافظ در دمای 1200°C و در فرایند مستقیم نشان می‌دهد که فاز نهایی برای نمونه پخت شده Cu ، NiFe_2O_4 است. البته در شکل (۱۱) پیک‌هایی از اکسید نیکل و اکسید آهن نیز مشاهده می‌شود که نشان دهنده عدم تکمیل واکنش فریتی شدن در حضور مس است. به همین دلیل نمونه‌های مورد مطالعه در این پژوهش به روش غیر مستقیم ساخته شدند. از طرفی حضور پیک‌های ضعیفی از اکسید مس نشان‌دهنده اکسیداسیون ضعیف مس در حضور اتمسفر با بستر محافظ است. به عبارتی بستر محافظ می‌تواند بطور موثری از اکسیداسیون مس جلوگیری نماید. با توجه به جدول (۳) و شکل (۱۲) مشاهده می‌شود که با

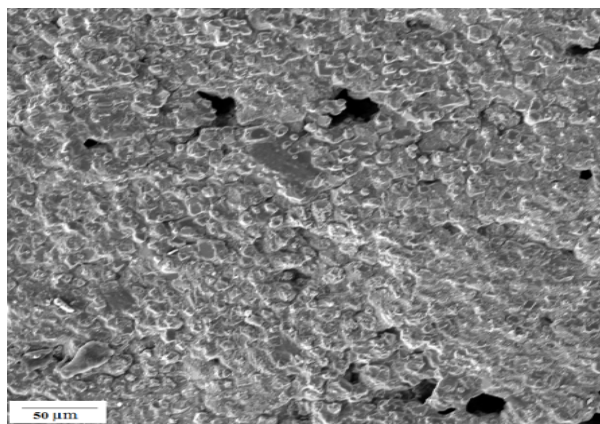
در ضمن آزمایش‌های خوردگی تایید نموده اند) کاهش می‌یابد [۱۲]. مطابق نتایج ارائه شده در جدول (۱) هرچند با حضور اکسید نیکل در فریت نیکل رسانایی الکتریکی نمونه‌های کامپوزیتی افزایش می‌یابد اما پراکندگی زیادی در نتایج وجود دارد که این موضوع توسط دیگران نیز اشاره شده است [۱۰]. این امر می‌تواند به دلیل ویژگی‌های متفاوت دو فاز اکسید نیکل و فریت نیکل و تغییرات نامنظم در میزان تخلخل از یک نمونه به نمونه دیگر باشد.

۳-۳- سرمت $\text{xCu/NiFe}_2\text{O}_4$

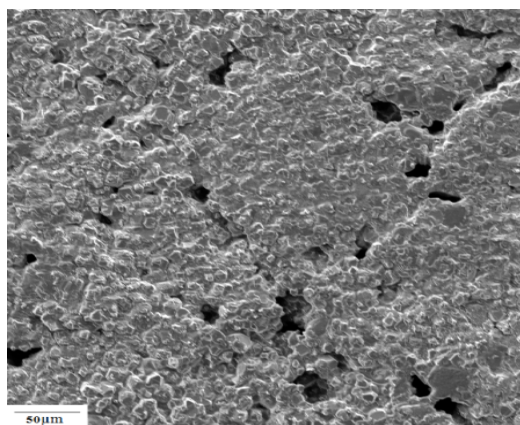
ساخت نمونه‌های سرمت به دو شکل مستقیم و غیر مستقیم انجام گرفت. در روش مستقیم فرایند زیترینگ بدون کلسیناسیون اولیه بر روی نمونه‌های تراکم یافته از مخلوط پودری اکسید آهن، اکسید نیکل و مس به نسبت مورد نظر



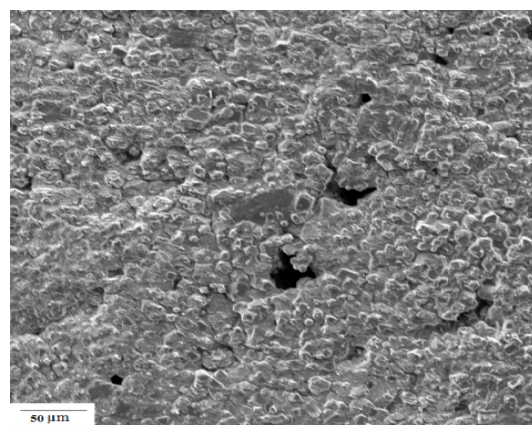
شکل ۱۲ - تغییرات چگالی نسبی سرمت $x\text{Cu}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ زینتر شده در دمای 1200°C به عنوان تابعی از درصد Cu.



الف



ج

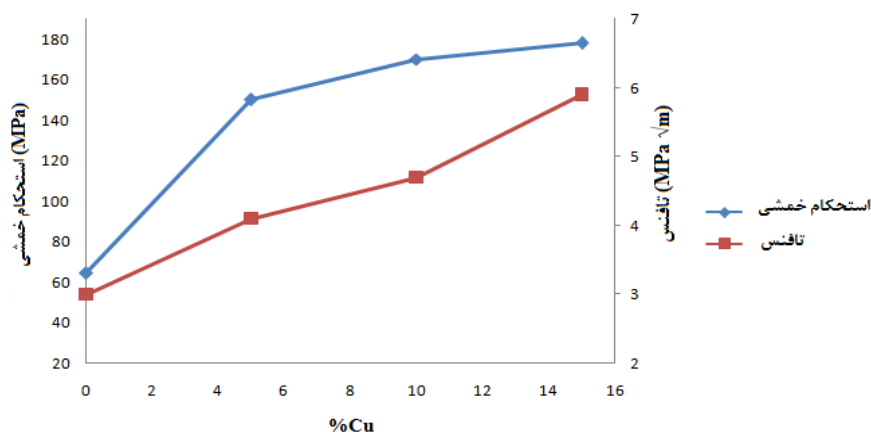


ب

شکل ۱۳ - تصویر SEM نمونه‌های سرمت $x\text{Cu}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ در دمای 1200°C : (الف) $x=0.05$ ، (ب) $x=0.10$ و (ج) $x=0.15$.

در فصل مشترک فاز مذاب و جامد رخ می‌دهد که نتیجه آن کاهش چگالی خواهد بود. به طوری که چگالی نسبی از ۹۲٪ برای NiFe_2O_4 به ۸۶٪ برای سرمت با ۱۵٪ مس می‌رسد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی شکل (۱۳) تایید کننده نتایج مربوط به

افزایش درصد مس تا ۱۰٪ به دلیل ذوب مس و زینتر در حضور فاز مذاب تراکم پذیری افزایش یافته است، اما در بالاتر از این درصد به دلیل عدم ترشوندگی خوب دانه‌های فریت نیکل توسط مذاب مس و توزیع غیر یکنواخت فاز مذاب، شکل‌گیری حفره‌ها



شکل ۱۴- تغییرات استحکام خمشی و چقرمگی سرمت $\text{Cu/NiFe}_2\text{O}_4 \times \text{ZnO}$ زیتتر شده در دمای 1200°C به عنوان تابعی از درصد Cu.

شکل (۱۲) است. افزایش انقباض حجمی تا ۱۰٪ Cu و کاهش آن برای نمونه Cu ۱۵٪ مطابق با جدول (۳) تایید کننده نتایج مربوط به چگالی نسبی نمونه‌های زیتتر شده است. فریت نیکل یک

سرامیک نسبتاً ترد و با استحکام پایین است [۲۱]. با توجه به شکل (۱۴) مشاهده می‌شود که با حضور فاز فلزی مس استحکام خمشی از ۶۴/۳ MPa برای نمونه فریت نیکل به ۱۷۸ MPa برای فریت نیکل با ۱۵٪ مس می‌رسد که می‌تواند به دلیل پر شدن تخلخل توسط فاز مذاب در ضمن فرایند زیتتر باشد. از طرفی حضور فاز فلزی، تردی و در نتیجه حساسیت به تشکیل و رشد ترک را کاهش می‌دهد. البته نرخ افزایش استحکام در مقادیر تا ۱۰٪ Cu محسوس‌تر است و در بالاتر از آن به دلیل دخالت پارامتر عدم ترشوندگی مذاب مس، عدم توزیع یکنواخت آن و شکل‌گیری حفره‌ها نرخ افزایش استحکام کم‌تر است. لازم به ذکر است که برای نمونه‌های با درصد مس بالا بیرون زدگی مس از سطح به خوبی مشاهده شد. حضور فاز فلزی، سختی نمونه‌های سرمتی را کاهش می‌دهد به طوری که مقدار آن از ۵۲۶HV برای نمونه فریتی به ۲۳۰/۰۶ HV برای نمونه Cu ۱۵٪ می‌رسد.

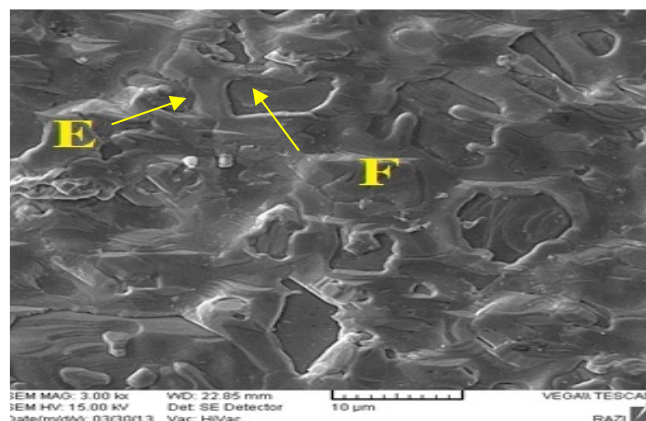
۴- نتیجه‌گیری

۱- نتایج DTA و XRD برای نمونه مخلوط پودری از اکسیدهای آهن و نیکل آسیاب‌کاری شده به مدت یک ساعت یک پیک گرمازا در دمای 1200°C را نشان داده است که مربوط به شروع تشکیل فریت نیکل است، اما با افزایش زمان آسیاب‌کاری به مدت ۵ ساعت این پیک در دمای 1000°C خود را نشان می‌دهد. بر همین اساس فرایندهای کلسیناسیون در حوالی دمای 1000°C انجام گرفت.

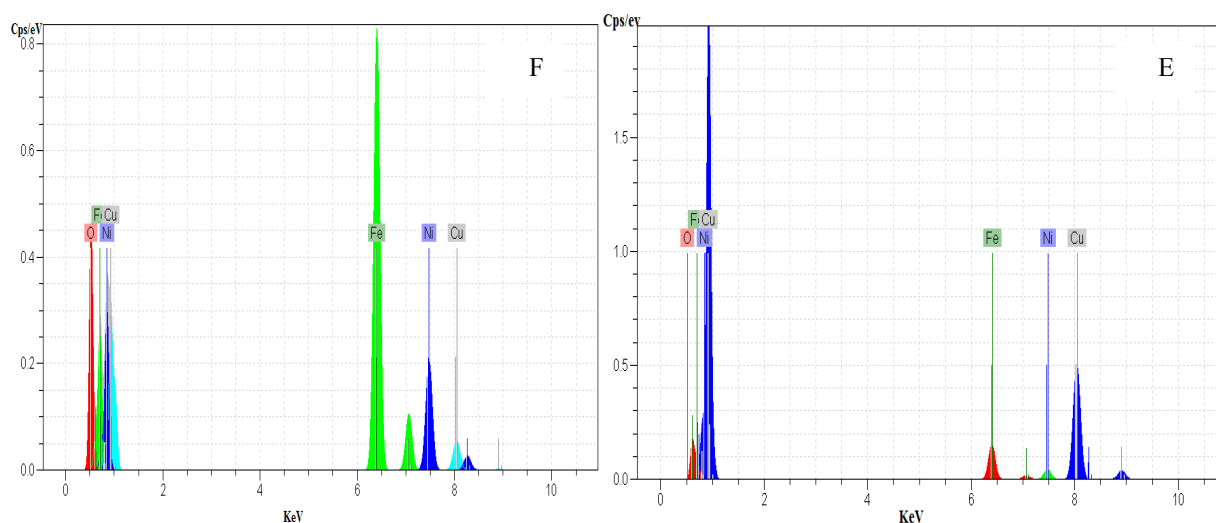
۲- تراکم پذیری ماکزیمم برای کامپوزیت ۵٪ NiO/NiFe₂O₄ حاصل می‌شود و این در حالی است که با افزایش درصد NiO، همواره استحکام کاهش و چقرمگی و مقاومت به خوردگی کامپوزیت ۵٪ NiO/NiFe₂O₄ افزایش می‌یابد. بنابراین پیش بینی می‌شود که، کامپوزیت

با توجه به نتایج تحلیل EDX در شکل (۱۵-ب) و (۱۵-ج) برای نقاط نمایش داده شده بر روی تصویر میکروسکوپی الکترونی (E و F) در شکل (۱۵-الف) دیده می‌شود که فاز فلزی در یک بازه نسبتاً وسیع در فصل مشترک، دانه‌های فریت را پوشش می‌دهد

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۳، شماره ۳، زمستان ۱۳۹۳



الف



ج

ب

شکل ۱۵ - (الف) تصویر SEM ، (ب) و (ج) به ترتیب تحلیل EDX مربوط به نقاط E و F

برای سرمت $10\% \text{Cu}$ حاصل شده است، این در حالی است که با افزایش مس تا 15% همواره استحکام و چقرمگی سرمت افزایش می‌یابد. این افزایش در درصدهای کم مس چشم‌گیرتر است.

۵- نتایج XRD برای نمونه سرمت زیتر شده در یک اتمسفر محافظ شده نشان دهنده عدم اکسیداسیون و در مواردی اکسیداسیون جزئی مس است که حاکی از موثر عمل کردن لایه محافظ به عنوان یک اتمسفر ارزان‌تر از محیط خنثی یا خلا است.

۶- مشاهدات ریزساختاری برای نمونه‌های کامپوزیتی نشان

$10\% \text{NiO/NiFe}_2\text{O}_4$ شرایط بهینه را به عنوان یک آند خنثی داشته باشد.

۳- با افزایش NiO تغییرات رسانایی کامپوزیت $\text{NiO/NiFe}_2\text{O}_4$ نامنظم است و از خود افت و خیز نشان می‌دهد. از طرفی برای یک ترکیب معین پراکندگی در اندازه‌گیری رسانایی از نمونه ای به نمونه دیگر مشاهده می‌شود، اما در مجموع رسانایی کامپوزیت در هر حال بالاتر از فریت نیکل است. در سرمت‌ها با افزایش فاز فلزی همواره رسانایی افزایش می‌یابد.

۴- برای سرمت‌های بر پایه فریت نیکل بالاترین چگالی نسبی

ساختاری برای نمونه‌های سرمت توزیع همگن فاز فلزی بر روی سطوح دانه‌های فریت را نشان می‌دهد که حاکی از ترشوندگی خوب فاز فلزی است.

دهنده افزایش اندازه دانه‌ها برای کامپوزیت $\text{NiO/NiFe}_2\text{O}_4$ با افزایش درصد NiO است که تایید کننده نتایج مربوط به اندازه‌گیری خواص مکانیکی است. از طرفی مشاهدات ریز

واژه‌نامه

- | | | |
|---------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| 1. X-ray diffraction | 5. 3-point bending test | 9. Fast mill |
| 2. scanning electron microscopy | 6. conductivity test | 10. energy dispersive X-ray |
| 3. strength | 7. corrosion resistance | 11. differential thermal analysis |
| 4. toughness | 8. hall heroult process | 12. diffusion |

مراجع

- Pawlek, R.P., "Inert Anodes: An Update", Essential Readings in Light Metals: Electrode Technology for Aluminum Production, Vol. 4, pp. 449-456, 2002.
- Keniry, J., "The Economics of Inert Anodes and Wetable Cathodes for Aluminum Reduction Cells", JOM, Vol. 53, pp.43-47, 2001.
- Sadoway, D.R., "Inert Anode for the Hall-Heroult Cell: The Ultimate Materials Challenge", JOM, Vol. 53, pp. 34-35, 2001.
- Gray, P.T., "Corrosion and Passivation of Cermet Inert Anodes in Cryolite-Type Electrolytes", Essential Readings in Light Metals: Electrode Technology for Aluminum Production, Vol. 4, pp. 309-320, 2013.
- Liu, Y.X., "Advance on the Research and Development of Inert Anode and Wetable Cathodes in the Aluminum Electrolysis", *Light Metals*, Vol. 5, pp. 26-29, 2001.
- Mitchell, S.B., "An Introduction to Materials Engineering and Science", John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2004.
- Somiya, S., "Advanced Technical Ceramics", Academic press, chapter 11-12, 1989.
- Mark, G. and Margaret, H., "Laboratory-Scale Performance of Binary Cu-Al Alloy as an Anode for Aluminum Electro-Winning", *Corrosion Science*, Vol. 48, pp. 2457-2469, 2006.
- Chapman, V., Welch, B.J. and Kazacos, M.S., "Anodic Behavior of Oxidized Ni-Fe Alloys in Cryolite-Alumina Melts", *Electrochimica Acta*, Vol. 56, pp. 1227-1238, 2011.
- He, H.B., Zhou, C., Li, Z.Y. And Hang, B.Y., "Effect of BaO Electric Conductivity of $\text{xCu/10NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ Cermets", *Trans. Nonferrous Met. Soc. Chin*, Vol. 18, pp. 1134-1138, 2008.
- Xiao, Z., Gung, C.H., Yihan, Y.L., Jia, M. and Zhigang, Z., "Effect of Additive ZrO_2 on Properties of Nickel Ferrite Cermet Inert Anode", *Proceedings of Light Metals 2011*, Edited by Lindsay S.J., pp. 1129-1134, 2011.
- Xi, J.H., Xie, Y.J., Yao, G.C., Liu, Y.H., "Effect of Additive on Corrosion Resistance of NiFe_2O_4 Ceramics as Inert Anodes", *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 18, pp. 356-360, 2008.
- Brian, S.M., "An Introduction to Materials Engineering and Science", John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2004.
- Olsen, E. and Thonstad, J., "Nickel Ferrite as Inert Anodes in Aluminum Electrolysis: Part 1 Material Fabrication and Preliminary Testing", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 29, pp. 293-299, 1999.
- Gan, X.P., Li, Z.Y., Tan, Z.Q., Zhou, K.C., "Influence of Yb_2O_3 Addition on Microstructure and Corrosion Resistance of $\text{10Cu/(10NiO-NiFe}_2\text{O}_4)$ Cermets", *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 19, pp. 1514-1519, 2009.
- Zangh, G., Li, J., Lai, Y.Q. and Tian, L., "Effect of Metallic Phase Content on Mechanical Properties of $\text{(85Cu-15Ni)/(10NiO-NiFe}_2\text{O}_4)$ Cermet Inert Anode for Aluminum Electrolysis", *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 6, pp. 1063-1068, 2007.
- Lai, Y. Q., Tian, Z.L. and Li, J., "Result from 100h Electrolysis Testing of NiFe_2O_4 Based Cermet as Inert Anode in Aluminum Reduction", *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 16, pp. 970-974, 2006.
- Tian, Z.L., Lai, Y.Q., Li, J. and Liu, Y.X., "Effect of Ni Content on Corrosion Behavior of $\text{Ni/(10NiO-NiFe}_2\text{O}_4)$ Cermet Inert Anode", *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 18, pp. 361-365, 2008.
- Carles, V.B., Pasquet, I., Laurent, V., "Preparation and Electrical Properties of Dense Micro-Cermets Made of Nickel Ferrite and Metallic Copper", *Solid State Sciences*, Vol. 11, pp. 1503-1506, 2009.

20. Liu, Y.H., Yao, G.C., Luo, H.J. and Zhang, X.M. "Study on the Nickel Ferrate Spinel Inert Anode for Aluminum Electrolysis", Proceedings of Light Metals 2006, Warrendale, pp. 415-420, 2006.
21. Alcorn, T.R., Tabereaux, A.T., Richards, N.E., Windisch, C.F., Strachan, D.M. , Gregg, J.S. and Frederick, M.S., "Operational Results of Pilot Cell Test with Cermet Inert Anodes", Proceedings of Light Metals, Warrendale, pp. 433-443, 1993