



Ferdowsi
University of
Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

Page Journal: <https://jmme.um.ac.ir>

ISSN 2825-7402



JOURNAL OF
METALLURGICAL
AND MATERIALS
ENGINEERING

Anodic Dissolution of Used Nickel-Base Superalloy U-500 in Sulfate Media for Recycling of Ni, Co and Cr*

Research Article

Seyyed Reza Bagherzadeh Ghazi¹, Mehdi Ojaghi-Ilkhchi², Ahad Samadi³

DOI: [10.22067/jmme.2022.77146.1056](https://doi.org/10.22067/jmme.2022.77146.1056)

1- Introduction

Superalloys contain the significant amounts of valuable elements such as Ni, Co and Cr. Thus, the scrap superalloy parts can be considered as a source for recovery of these metals. Hydrometallurgical processes are considered as the effective methods to recovery some of such valuable elements from superalloys. These processes involve leaching in sulfate and chloride media as well as anodic dissolution. Naghashian and Halali showed that the dissolution amount increases with increasing the electrolyte concentration in anodic dissolution of Inconel 617 superalloy in diluted aqua regia solution as well as H₂SO₄ and HCl solution. They also revealed that the dissolution of Ni increases by increasing the voltage and electrolyte stirring. Palant et al. investigated the effect of the type of electric current on the anodic dissolution of Ni-based superalloy ZHS-32 in H₂SO₄ or HNO₃ solutions.

Ni-based superalloy U-500 contains noteworthy amounts of some precious elements such as Ni, Co and Cr. In this article, the effect of sulfuric acid concentration, voltage, temperature, electrolyte stirring and the anode-cathode distance (ACD) on the anodic dissolution behavior of Ni, Co and Cr in the scrap U-500 was investigated.

2- Experimental

Samples of a scrap turbine blade of U-500 superalloy and 316 stainless steel sheets were placed respectively, as anode and cathode in the sulfuric acid solution (as the electrolyte) with different concentrations. After adjusting the stirring speed of the electrolyte, some different voltages were applied between the anode and cathode for 25 minutes. At the end of each experiment, the anode weight loss was measured and the anodic slime was separated from the electrolyte by settling. Then the dissolution percentages of Ni, Co, and Cr in the solution were calculated using the corresponding concentrations obtained from the results of atomic absorption analysis. The weight of the anodic slime was measured after washing and drying the favoured sample. Also, the mass of the dissolved superalloy was determined from the weight difference between the anodic slime and loss of the

anode. In each experiment, anodic current efficiency (η), average anodic current density (j) in A/cm², anode dissolution rate (r) in g/Ahcm² and energy consumption for dissolution of one gram of alloy (Q) in Wh/g was calculated. After determining the optimal conditions of anodic dissolution, the precise chemical composition of the anodic slime and the solution was determined by the inductively coupled plasma (ICP) technique, then the distribution of elements between the electrolyte and anodic slime was calculated based on mass balance. Finally, the phase of the anodic slime was determined by X-ray diffraction (XRD).

3- Results and Discussion

The effect of electrolyte concentration on anodic dissolution

To investigate the effect of electrolyte concentration, anodic dissolution experiments were performed using different concentrations of sulfuric acid as the electrolyte for 25 minutes at initial temperature of 40°C and 4 V constant DC voltage, the stirring speed of 300 rpm and constant ACD of 3 cm. According to Fig.1-a, it can be seen that the efficiency of the anodic current increases by increasing the concentration of sulfuric acid. This behavior can be attributed to the increase in H⁺ concentration thus higher conductivity of the electrolyte. On the other hand, the highest dissolution rate is also obtained at a sulfuric acid concentration of 125 g/L. Therefore, it seems that for electroleaching of U-500 superalloy, the acid concentration of 125 g/L is the optimal value. Fig. 1-b illustrates that the dissolution percentage of Cr is lower than that of Ni and Co in electrolyte concentrations of 125 and 150 g/L. This behavior can be related to the different distribution of these elements in various microstructural phases of U-500 superalloy. Since the selective dissolution was impossible in the studied concentrations, electrolysis at a concentration of 125 g/L has been led to the maximum dissolution of 75.1, 84.3 and 66.7 percentages for Ni, Co and Cr, respectively.

The effect of applied voltage on anodic dissolution

To investigate the effect of applied DC voltage on the electroleaching process, the anodic dissolution

* Manuscript received: 12 June 2022, Revised, 11 July 2022, Accepted, 22 October 2022.

¹ M.sc. student Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran.

² Corresponding Author: Associate Professor, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran. **Email:** m_ojaghi@sut.ac.ir

³ Associate Professor, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran.

experiments were performed for 25 minutes under three different voltages of 3, 4, and 5 V in sulfuric acid concentration of 125 g/L, stirring speed of 300 rpm, and ACD of 3 cm. According to Fig. 2 the anodic current efficiency has decreased from 90.8% to 75.9% by increasing voltage from 4 to 5 V, and the energy consumption per dissolution of one gram superalloy has reached to its lowest value at 4 V. So, it can be concluded that the anodic dissolution of U-500 superalloy by applying a voltage of 4 V leads to a better result in terms of current efficiency, dissolution rate and energy consumption.

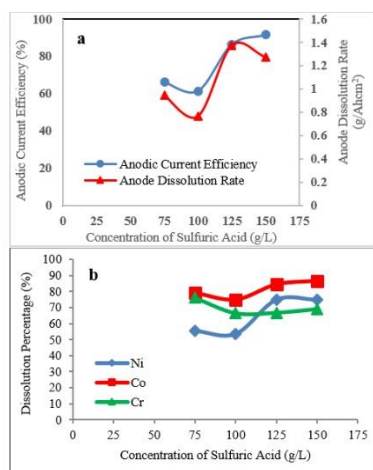


Fig. 1. Variations of anodic current efficiency and anode dissolution rate (a), and dissolution percentage of Ni, Co and Cr in U-500 superalloy (b) vs. concentration of sulfuric acid.

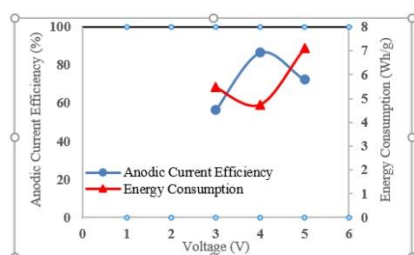


Fig. 2. Variations of anodic current efficiency and energy consumption vs. applied voltage.

The effect of stirring on anodic dissolution

To investigate the effect of stirring on the anodic dissolution of U-500 superalloy, the dissolution experiments were carried out for 25 minutes in sulfuric acid concentration of 125 g/L, voltage 4 V and ACD of 3 cm at three different stirring speeds of 0, 300, 600 rpm. Fig. 3 shows that the efficiency of the anodic current has increased by increasing the stirring speed of the electrolyte from zero to 300 rpm, then has decreased by increasing the stirring speed to 600 rpm. Also, the energy consumption per dissolution of one gram superalloy has reached to its lowest value at the electrolyte stirring speed of 300 rpm. Therefore, the electrolyte stirring speed of 300 rpm causes the highest anodic dissolution rate for U-500 superalloy.

The effect of anode-cathode distance on anodic dissolution

In order to investigate ACD on the anodic dissolution of the superalloy U-500, dissolution experiments were carried out for 25 minutes in sulfuric acid concentration of 125 g/L, voltage 4 V, stirring speed of 300 rpm and three different ACDs (2, 3 and 4 cm). According to Fig.

4, almost the same result has been obtained at ACD of 3 and 4 cm in terms of anodic current efficiency and dissolution rate. For optimal use of the space of the electrolysis cell, ACD of 3 cm may be considered as the optimal distance for the anodic dissolution of U-500 superalloy.

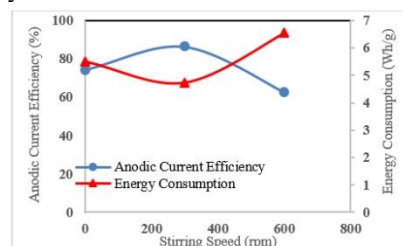


Fig. 3. Variations of the anodic current efficiency and energy consumption vs. stirring speed of electrolyte.

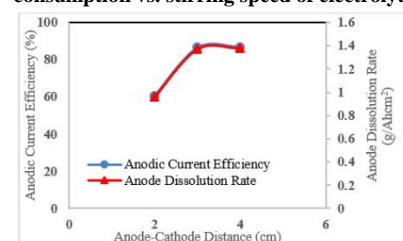


Fig. 4. Variations of anodic current efficiency and anode dissolution rate vs. anode-cathode distance

The distribution of elements between solution and anodic slime

After dissolution experiment in optimal conditions, the distribution of elements between the obtained solution and anodic slime was determined based on the mass balance as shown in Table 1. It can be seen that Ni, Co, Cr, Mo and Fe mainly enter into the solution and Al and Ti mainly appear in the anodic slime. This could be due to the different distribution of elements in the various microstructural phases thus their different dissolution behavior and corrosion resistance in the anodic dissolution of U-500 superalloy.

Table 1. Distribution of elements (wt %) in U-500 superalloy between the resulting solution and anodic slime

Element	Ni	Co	Cr	Al	Mo	Fe	Ti
Solution	60.3	87.4	86.3	43.1	81.3	92.7	17.95
Anodic Slime	31.37	9.71	3.05	60.94	8.8	4.03	64.09

Characterization of anodic slime

The analysis of X-ray diffraction pattern of the obtained anodic slime revealed γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$) particles as the major constituent phase in addition a little amounts of Cr_{23}C_6 and TiC carbides.

4- Conclusion

The anodic dissolution of the scrap U-500 superalloy in sulfuric acid electrolyte was investigated under different conditions. The main results are as follows: 1- The highest dissolution rate and anodic current density were obtained at a sulfuric acid concentration of 125 g/L. 2- The effect of applied DC voltage is much more significant in compared to other affecting factors, so that the dissolution rate increased significantly by increasing the voltage from 3 to 4 V. 3- The optimal conditions for the electroleaching of U-500 superalloy in sulfuric acid electrolyte were determined as 125 g/L, 4 V, 300 rpm and 3 cm for the acid concentration, applied voltage, stirring speed, and anode-cathode distance, respectively.



انحلال آندی سوپرآلیاژ پایه نیکل مستعمل U-500 در محیط سولفاتی برای بازیابی نیکل، کبالت و کروم*

سید رضا باقرزاده قاضی^(۱) مهدی اجاقی ایلخچی^(۲) احد صمدی^(۳)

DOI: 10.22067/jmme.2022.77146.1056

چکیده سوپرآلیاژ U-500 یک سوپرآلیاژ پایه نیکل است که علاوه بر نیکل مقادیر قابل توجهی کبالت و کروم دارد. با توجه به ارزش اقتصادی و استراتژیک این فلزات، بازیابی آنها از سوپرآلیاژهای مستعمل از اهمیت به سزایی برخوردار است. روش هیدرومتالورژی یک روش اقتصادی و مؤثر برای بازیابی فلزات با ارزش (نظیر نیکل، کبالت و کروم) از قراضه‌های سوپرآلیاژها محسوب می‌شود. بر این اساس، رفتار انحلال عناصر نیکل، کبالت و کروم موجود در قراضه سوپرآلیاژ U-500 به روش الکترولیتی، و تأثیر پارامترهای مختلف عملیات شامل غلظت اسید سولفوریک، ولتاژ، دما، هم زدن و فاصله الکترودها بر انحلال عناصر مذکور بررسی شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت اسید سولفوریک در الکترولیت، ولتاژ اعمالی و دما، انحلال بهتری صورت می‌گیرد. همچنین کم شدن فاصله آند و کاتد سبب بهبود واکنش حل شدن می‌گردد ولی هم زدن الکترولیت تأثیر قابل توجهی در افزایش انحلال آندی سوپرآلیاژ ندارد. با مقایسه نتایج، شرایط بهینه الکترولیتی سوپرآلیاژ U-500 در الکترولیت اسید سولفوریک، غلظت اسید ۱۲۵ گرم بر لیتر، ولتاژ اعمالی ۴ ولت، سرعت هم زدن ۳۰۰ دور بر دقیقه و فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متر بدون کنترل دما تعیین شد. به طوری که در این شرایط حدود ۷۵٪ نیکل، ۸۴٪ کبالت و ۶۷٪ کروم موجود در سوپرآلیاژ در مدت ۲۵ دقیقه به طور آندی حل شدند.

واژه‌های کلیدی بازیافت، سوپرآلیاژ U-500، هیدرومتالورژی، انحلال آندی، نیکل، کبالت، کروم.

Anodic Dissolution of Used Nickel-Base Superalloy U-500 in Sulfate Media for Recycling of Ni, Co and Cr

S. R. Bagherzadeh Ghazi M. Ojaghi-Ilkhchi A. Samadi

Abstract U-500 is a nickel-based superalloy which has significant amounts of some precious elements such as cobalt and chromium. Due to the economic and strategic value of these metals, their recovery from the used superalloys is of great importance. Hydrometallurgy is an economical and effective method for recovering these valuable metals from the superalloy scraps. So in this investigation, the dissolution behavior of nickel, cobalt and chromium elements from the used U-500 superalloy in the electro leaching process as well as the effect of different process parameters (such as: sulfuric acid concentration, applied voltage, process temperature, stirring and cathode-anode distance) on the dissolution of these elements are studied in details. The results show clearly that by increasing the concentration of sulfuric acid in the electrolyte, the applied voltage, and temperature, as well as decreasing the cathode-anode distance, the anodic dissolution of the superalloy U-500 is improved. Electrolyte stirring has no significant effect on increasing the anodic dissolution of the superalloy. The optimum conditions for the anodic dissolution of superalloy U-500 in sulfuric acid electrolyte was determined as acid concentration of 125 g/L, applied voltage of 4 V, stirring speed of 300 rpm, and cathode-anode distance of 3 cm without temperature control (starting with ambient temperature as the initial temperature). Under these conditions, about 75% nickel, 84% cobalt and 67% chromium were anodically dissolved during 25 minutes.

Key Words: Recycling, U-500 superalloy, Hydrometallurgy, Anodic dissolution, Nickel, Cobalt, Chromium.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۳/۲۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۷/۳۰ می‌باشد.

(۱) دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.

Email: m_ojaghi@sut.ac.ir

مقدمه

بر این نشان دادند که با افزایش ولتاژ به شکل قابل توجهی حل سازی افزایش می یابد و می توان با استفاده از غلظت های پایین تر محلول در ولتاژ بالاتر به نتایج مطلوب دست یافت. به سبب گرمازا بودن واکنش، افزایش دمای اولیه بر حل سازی اثر معکوس دارد. همچنین اعمال تلاطم به دلیل کاهش غلظت یون ها در نزدیک الکترودها، سبب بالا رفتن نرخ حل سازی می شود. قندچی [8] با انحلال آندی سوپرآلیاژ پایه کبالت - FSX-414 در اسید هیدروکلریک ۰/۱M در دمای حدود 40°C نشان داد که پس از ۱ ساعت انحلال آندی با بازده جریان ۸۲٪، محلولی با غلظت $\text{Ni} = 1175 \text{ mg/L}$ ، $\text{Co} = 5000 \text{ mg/L}$ و $\text{Cr} = 2225 \text{ mg/L}$ به دست می آید. مقایسه نسبت عناصر Ni/Cr ، Co/Ni و Co/Cr در سوپرآلیاژ و محلول حاصل از انحلال آندی نشان می دهد که نیکل تمایل به انحلال بیشتری نسبت به کبالت و کروم؛ و کبالت نیز تمایل به انحلال بیشتری نسبت به کروم از خود نشان می دهد.

پالانت (Palant) و همکارانش [9,10] ضمن مطالعه انحلال آندی سوپرآلیاژ پایه نیکل ZhS-32 توربین های مستعمل در محلول های آبی H_2SO_4 (۴۴-۲۰۰ گرم بر لیتر) یا HNO_3 (۴۷-۲۵۷ گرم بر لیتر) در شرایط بدون عمل هم زدن و دمای ۳۰-۳۵ درجه سانتی گراد تأثیر نوع جریان الکتریکی را در انحلال آلیاژ بررسی کردند و نشان دادند که نرخ انحلال آندی آلیاژ در جریان متناوب با فرکانس سینوسی نیم دوره ای صنعتی نامتقارن حداکثر بوده و در صورت استفاده از جریان متناوب متقارن به شدت کاهش می یابد.

بر این اساس در مقاله حاضر ضمن بررسی رفتار انحلال عناصر نیکل، کبالت و کروم موجود در سوپرآلیاژ مستعمل پایه نیکل U-500 در فرایند الکترولیچینگ در الکترولیت اسید سولفوریک، تأثیر پارامترهای عملیات شامل غلظت اسید، ولتاژ، دما، تلاطم و فاصله آند و کاتد بر انحلال این عناصر و مصرف انرژی مورد مطالعه قرار گرفته است.

مواد و روش تحقیق

به منظور بررسی رفتار انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500، ابتدا منحنی پلاریزاسیون در محلول اسید سولفوریک رسم شد. سپس با استفاده از منحنی پلاریزاسیون و پژوهش های پیشین تأثیر پارامترهای مختلف بر میزان انحلال عناصر نیکل، کبالت و کروم موجود در این سوپرآلیاژ در فرایند انحلال آندی مورد بررسی قرار گرفت.

سوپرآلیاژها، آلیاژهای پیشرفته ای هستند که در شرایط دمای بالا نظیر اجزای توربین های گازی، موتورهای هواپیماها، راکت ها، تجهیزات عملیات حرارتی و مبدل های حرارتی مورد استفاده قرار می گیرند. با توجه به اینکه این آلیاژها حاوی مقادیر زیادی عناصر با ارزش از قبیل نیکل، کبالت و کروم هستند، می توانند منبع بازیابی بسیاری از این نوع فلزات باشند. چندین روش برای بازیافت قراضه های سوپرآلیاژها وجود دارد که به طور کلی به سه دسته پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی، ترکیب هیدروپیرومتالورژی تقسیم می شوند [1]. روش هیدرومتالورژی به عنوان یک روش مؤثر در بازیابی فلزات با ارزش از سوپرآلیاژها محسوب می شود که شامل لیچینگ در محیط سولفاتی و کلردی و نیز الکترولیچینگ (حل سازی آندی) می شود. استفاده از لیچینگ به تراشه ها یا سوپرآلیاژهای خرد شده با روش های پیرومتالورژی محدود می شود. هال (Hall) [2] فرایندی را برای حل کردن قراضه ها درون محلول حاوی اسید سولفوریک ارائه کرد. بروکس (Brooks) و همکارانش [3] فرایندی را پیشنهاد دادند که در آن سوپرآلیاژها درون محلول اسید هیدروکلریک حل می شوند. تحقیقی در مقیاس آزمایشگاهی برای بازیابی متالورژیکی فلزات از ضایعات تراشکاری سوپرآلیاژها با استفاده از لیچینگ دو مرحله ای با HCl-Cl_2 توسط ردن (Redden) و همکارانش [4] گزارش شده است. پژوهشگران دریافتند که بیش از ۹۸ درصد نیکل، آهن، منگنز و کبالت همراه با ۷۹/۸ درصد کروم وارد محلول لیچینگ می شود، در حالی که ۹۹/۷ درصد تنگستن به صورت رسوبات اسید تنگستیک بازیابی می شود. در تحقیقی که توسط شن (Shen) و همکارانش [5] برای بازیابی قراضه آلیاژی با ترکیب شیمیایی $18\% \text{Cr} - 29\% \text{Fe} - 13\% \text{Ni} - 40\% \text{Co}$ (درصد وزنی) انجام شده، ضمن لیچینگ ۲۰۰ گرم قراضه آلیاژ در ۲ لیتر اسید هیدروکلریک ۶ مولار به مدت ۳ ساعت در دمای ۹۵ درجه سانتی گراد ۶۲٪ کبالت، ۹۶٪ نیکل، ۹۹٪ آهن، ۷۸٪ کروم و ۹۸٪ مس از قراضه استخراج و وارد فاز آبی شده است.

نقاشیان و حلالی [6,7] با انحلال آندی سوپرآلیاژ پایه نیکل Inconel 617 در محلول تیزاب سلطانی رقیق شده و نیز محلول اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک نشان دادند که با افزایش غلظت الکترولیت روند حل سازی بهبود می یابد و ترکیب محلول اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک دارای قدرت انحلال بیشتری نسبت به تک تک این اسیدها است. آنها علاوه

جدول ۱ ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژ U-500 طبق نتایج اسپکترومتری نشری بر حسب درصد وزنی

Ni	Si	Mn	Cr	Mo	Cu	Fe	Co	Ti	Al	Nb
پایه	۰/۰۲	۰/۰۱	۱۸/۶۲	۳/۵۷	۰/۰۱	۰/۳۰	۱۷/۱۸	۲/۸۳	۲/۵۰	۰/۲۴
W	C	P	S	Sn	Zr	V				
<۰/۰۱	۰/۰۹	۰/۰۰۵	<۰/۰۰۳	<۰/۰۰۵	۰/۰۲	۰/۰۲				

استفاده قرار گرفت. مقدار ۶۰ mL محلول اسید سولفوریک با غلظت مشخص درون یک بشر ۱۰۰ mL ریخته شد و روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد. پس از تثبیت موقعیت آند و کاتد و غوطه‌ور شدن آنها در الکترولیت و برقراری اتصالات الکترودها و تنظیم سرعت هم‌زن در مقدار معین، با اعمال ولتاژ مشخص بین آند و کاتد، جریان الکتریکی برقرار شد و سوپرآلیاژ به مدت ۲۵ دقیقه تحت فرایند انحلال آندی قرار گرفت. انحلال آندی در دمای محیط شروع شد و هر ۵ دقیقه یک بار دمای الکترولیت و نیز جریان عبوری اندازه‌گیری و ثبت شد. مقادیر پارامترهای متغیر در جدول (۲) ارائه شده است.

جدول ۲ پارامترهای مورد بررسی در آزمایش‌های انحلال آندی

مقدار	پارامتر
۱۵۰ و ۱۲۵، ۱۰۰، ۷۵	غلظت اسید سولفوریک (g/L)
۵ و ۴، ۳	ولتاژ (V)
۶۰۰ و ۳۰۰، ۰	سرعت هم‌زدن (rpm)
۴ و ۳، ۲	فاصله آند و کاتد (cm)

در پایان هر آزمایش پس از قطع جریان، آند و کاتد از الکترولیت خارج شده و بعد از آب‌کشی و خشک کردن، الکترودها توزین شدند و مقدار کاهش وزن آند در اثر انحلال آندی محاسبه شد. الکترولیت نیز به مدت ۲۴ ساعت ساکن نگه داشته شد تا ذرات ریز حل نشده (لجن آندی) ته‌نشین شوند. سپس نمونه‌ای از محلول، برای تعیین غلظت نیکل، کبالت و کروم تحت آنالیز جذب اتمی قرار گرفت و بر اساس نتایج جذب اتمی درصد انحلال هر یک از عناصر (میزان عنصر حل شده نسبت به کل عنصر جدا شده از آند شامل ماده حل شده و ماده ته‌نشین شده) طبق رابطه (۱) [11] محاسبه شد:

$$\text{درصد انحلال} = \frac{(L) \times \text{حجم محلول} \times \text{غلظت عنصر در محلول} \left(\frac{g}{L}\right)}{\text{کاهش وزن آند (g)} \times \text{درصد وزنی عنصر در سوپرآلیاژ}} \times 100 \quad (1)$$

آماده‌سازی نمونه‌ها

نمونه‌هایی از یک پره توربین مستعمل از جنس سوپرآلیاژ U-500 با ترکیب شیمیایی مندرج در جدول (۱) در ابعاد $2 \times 1 \text{ cm}^2$ به عنوان الکتروود آند و از ورق فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ به ضخامت ۱ mm در ابعاد $3 \times 2 \text{ cm}^2$ به عنوان الکتروود کاتدی برش داده شد و بعد از سنباده‌زنی و ایجاد سطوح صاف با قرار دادن سیم مفتولی مسی در پشت نمونه‌ها، سطح آند و کاتد توسط پوشش پلاستیکی پوشانده شد تا فقط از آندها سطحی با ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}^2$ (در مورد آند آزمون پلاریزاسیون) و کاتدها سطحی با ابعاد $1/8 \times 2/6 \text{ cm}^2$ در معرض الکترولیت قرار بگیرد.

آزمون پلاریزاسیون سوپرآلیاژ U-500

برای انجام آزمون پلاریزاسیون ۱۰۰ mL محلول اسید سولفوریک با غلظت ۱۵۰ g/L درون یک بشر ۲۵۰ mL ریخته شد و سوپرآلیاژ U-500 به عنوان الکتروود کاری، الکتروود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکتروود شاهد و الکتروود پلاتینی به عنوان الکتروود مخالف مورد استفاده قرار گرفت. نمونه مورد آزمایش قبل از آزمون پلاریزاسیون، به مدت ۲۵ دقیقه در محلول الکترولیت غوطه‌ور شد تا به پتانسیل تعادلی خود برسد. پتانسیل مدار باز (Open Circuit Potential (OCP)) توسط دستگاه پتانسیواستات اندازه‌گیری شد. بعد از اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز، آزمون پلاریزاسیون نمونه در محدوده mV -۲۵۰ تا +۲۰۰۰ نسبت به پتانسیل مدار باز با سرعت روبش ۱ mV/s انجام شد و تغییرات جریان توسط یک رایانه متصل به دستگاه پتانسیواستات ثبت و منحنی پلاریزاسیون با استفاده از داده‌های ذخیره شده توسط نرم‌افزار Microsoft Excel رسم شد.

نحوه انجام آزمایش‌های انحلال آندی

در آزمایش‌های مربوط به انحلال آندی، سوپرآلیاژ U-500 به عنوان الکتروود آند و فولاد زنگ‌نزن به عنوان الکتروود کاتد مورد

شیمیایی لجن آندی، در دمای محیط در محلول اسید سولفوریک با غلظت 150 g/L به طور کامل حل شد. محلول حاصل از انحلال آندی و نیز محلول حاصل از انحلال ذرات لجن آندی توسط روش پلاسما جفت شده القایی (ICP) تحت آنالیز شیمیایی قرار گرفت. با استفاده از نتایج آنالیز ICP نحوه توزیع عناصر بین الکترولیت حاصل و ذرات جامد حل نشده بر اساس موازنه جرم محاسبه شد. ذرات لجن آندی حاصل از همه آزمایش‌ها، تحت آنالیز اندازه ذرات لیزری و نیز پراش سنجی اشعه ایکس (XRD) به منظور تعیین نوع فاز ذرات، قرار گرفت. آنالیز XRD تحت تابش $\text{Cu } k\alpha$ با طول موج 1.5406 \AA آنکستروم، در محدوده 10° تا 120° درجه، با گام زاویه‌ای 0.02° درجه و گام زمانی ۱ ثانیه انجام شد. از نرم‌افزار ایکس پرت (X Pert High Score) نیز برای تحلیل طیف‌های حاصل از XRD استفاده شد.

همچنین به منظور بررسی امکان انحلال شیمیایی سوپراآلیاژ، یک نمونه با سطح و ابعاد برابر با نمونه‌های آندی تهیه و توزین شد و درون محلول اسید سولفوریک با غلظت 125 g/L در دمای محیط و بدون تلاطم و بدون اتصال به منبع تغذیه غوطه‌ور شد. پس از ۴ ساعت، نمونه سوپراآلیاژ از محلول خارج شد و پس از آب‌کشی و خشک کردن، توزین شد. هیچ تغییری در وزن نمونه و رنگ محلول مشاهده نشد. لذا می‌توان نتیجه گرفت که این سوپراآلیاژ در محلول اسید سولفوریک به صورت شیمیایی حل نمی‌شود.

نتایج و بحث

منحنی پلاریزاسیون سوپراآلیاژ U-500

منحنی پلاریزاسیون نمونه سوپراآلیاژ پایه نیکل U-500 در الکترولیت اسید سولفوریک با غلظت 150 g/L گرم بر لیتر در شکل (۱) نشان داده شده است. طبق این منحنی این سوپراآلیاژ در الکترولیت مذکور در ولتاژ $60/335$ میلی‌ولت (نقطه I) نسبت به الکتروکود استاندارد هیدروژن رویین می‌شود که احتمالاً به دلیل تشکیل اکسید آلومینیوم می‌باشد. با افزایش ولتاژ به 750 میلی‌ولت (نقطه II) فرارویین شدن با شکسته شدن لایه رویین اتفاق می‌افتد و آلیاژ مجدداً حل می‌شود اما با رسیدن ولتاژ به 1050 میلی‌ولت (نقطه III)، کاهش چگالی جریان با افزایش

ذرات لجن آندی پس از ته‌نشینی، چند بار آب‌کشی شد و نهایتاً در شیشه ساعت در دمای 60° درجه سانتی‌گراد خشک شد و وزن ذرات خشک اندازه‌گیری شد. از اختلاف وزن ذرات لجن آندی و کاهش وزن آند، جرم ماده حل شده محاسبه شد. در هر آزمایش جرم تئوری ماده حل شده (m_{th}) بر حسب گرم با استفاده از قانون فارادی طبق رابطه (۲) [12] محاسبه شد:

$$m_{th} = \sum \left(\frac{M_i X_i}{Z_i} \right) \frac{It}{F} \quad (2)$$

که در آن، I جریان الکتریکی عبوری متوسط بر حسب آمپر (محاسبه شده بر اساس جریان الکتریکی ثبت شده در طول آزمایش)، t زمان عبور جریان بر حسب ساعت، i عناصر نیکل، کبالت، کروم، مولیبدن و آهن، X کسر مولی عناصر، M جرم مولی عناصر بر حسب گرم بر مول، F عدد فارادی ($26/8$ آمپر ساعت) و Z ظرفیت الکتریکی عناصر است.

سپس بازده جریان آندی (\square) با استفاده از رابطه (۳) [12]

محاسبه شد:

$$\eta = \frac{m_p}{m_{th}} \quad (3)$$

که در آن، m_p جرم واقعی ماده حل شده بر حسب گرم است.

چگالی جریان آندی متوسط (j) بر حسب آمپر بر سانتی‌متر

مربع نیز طبق رابطه (۴) [12] محاسبه شد:

$$j = \frac{I}{A} \quad (4)$$

که در آن، A مساحت سطح آند بر حسب سانتی‌متر مربع

است.

نرخ انحلال آند (r) نیز بر حسب گرم بر آمپر ساعت

سانتی‌متر مربع با استفاده از رابطه (۵) [10] محاسبه شد.

$$r = \frac{m_p}{I.t.A} \quad (5)$$

برای محاسبه مصرف انرژی به ازای انحلال یک گرم از آلیاژ

(Q) از رابطه (۶) [12] استفاده شد:

$$Q = \frac{VF}{\left(\sum \frac{M_i X_i}{Z_i} \right)}. \square \quad (6)$$

که در آن، Q مصرف انرژی بر حسب وات ساعت و V

ولتاژ اعمالی بر حسب ولت است.

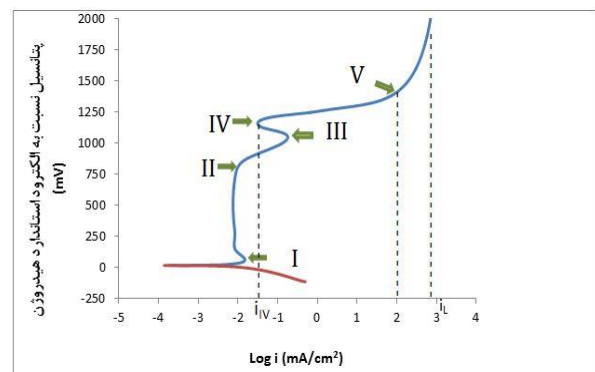
در شرایط بهینه انحلال آندی پس از جداسازی ذرات لجن

آندی از محلول، این ذرات وزن شده و به منظور تعیین ترکیب

حل شده از آند، بازده جریان آندی، نرخ انحلال، چگالی جریان آندی، مصرف انرژی و درصد انحلال عناصر نیکل، کبالت و کروم در نمودارهای شکل (۲) ارائه شده است.

با توجه به نمودارهای (۲-الف) و (۲-ب) ملاحظه می‌شود که با بالا رفتن غلظت اسید سولفوریک، مقدار ماده حل شده از آند و نیز بازده جریان آندی افزایش یافته است به طوری که در غلظت ۱۵۰ گرم بر لیتر بازده جریان آندی به ۹۶/۲ درصد رسیده است. این رفتار می‌تواند به افزایش غلظت H^+ و در نتیجه افزایش رسانایی الکترولیت با افزایش غلظت اسید سولفوریک نسبت داده شود. همچنین با افزایش غلظت H^+ شرایط انجام نیم‌واکنش کاتدی (تصادف هیدروژن) بهبود پیدا می‌کند و به تبع آن نیم واکنش‌های آندی (انحلال عناصر) نیز تسریع می‌شوند. در واقع با افزایش غلظت اسید، غلظت یون H^+ در محلول بالاتر می‌رود و در نتیجه قدرت اسید برای اکسید کردن نیکل فلزی و عناصر دیگر مانند کروم و کبالت به یون آنها بیشتر می‌شود. به این ترتیب واکنش‌های اکسایش بیشتری در زمان مشخص انجام می‌گیرند. لذا به نظر می‌رسد در غلظت‌های بالاتر اسید، زمان کوتاه‌تری برای حل شدن کامل آند نیاز باشد. با وجود این، استفاده از محلول‌های غلیظ چندان مناسب به نظر نمی‌رسد، زیرا با بالا رفتن غلظت علاوه بر افزایش هزینه اسید، میزان خورنده بودن محلول بیشتر شده و خطرات جانبی کار نیز افزایش می‌یابد. از طرفی طبق نمودارهای (۲-ج) و (۲-د) بیشترین نرخ انحلال و چگالی جریان آندی که شاخص‌های نرخ انجام واکنش‌های انحلال هستند، در غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ گرم بر لیتر به دست می‌آید. چگالی جریان آندی در این غلظت ۱/۹۵ آمپر بر سانتی‌متر مربع می‌باشد که به دلیل وجود تلاطم در این آزمایش‌ها نسبت به چگالی جریان آندی حدی (۱ آمپر بر سانتی‌متر مربع) مشاهده شده در منحنی پلاریزاسیون شکل (۱) بیشتر است، زیرا تلاطم با کاهش ضخامت لایه نفوذی باعث افزایش چگالی جریان آندی حدی می‌شود. از نظر مصرف انرژی الکتریکی به ازای انحلال یک گرم سوپر آلیاژ (شکل ۲-ه) نیز کمترین مقدار مصرف انرژی به بالاترین غلظت مورد مطالعه (۱۵۰ گرم بر لیتر) مربوط می‌شود. بنابراین با در نظر گرفتن همه نکات مورد اشاره به نظر می‌رسد که غلظت اسید ۱۲۵ گرم بر لیتر برای عملیات الکترولیتی سوپر آلیاژ U-500 مورد مطالعه مقدار بهینه‌ای باشد، زیرا بیشترین سرعت انحلال آندی این سوپر آلیاژ در این غلظت اتفاق می‌افتد و در عین حال از نظر بازده جریان

پتانسیل مشاهده می‌شود که نشان دهنده تشکیل لایه رویین (احتمالاً لایه اکسید کروم) می‌باشد. این کاهش چگالی جریان تا پتانسیل حدود ۱۱۵۸ میلی‌ولت (نقطه VI) ادامه پیدا می‌کند و بعد از آن چگالی جریان با افزایش پتانسیل، به آرامی از ۰/۰۳ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع (iIV) تا حدود ۱۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع در پتانسیل ۱۴۰۰ میلی‌ولت (نقطه V) افزایش می‌یابد. در پتانسیل‌های مثبت‌تر از ۱۴۰۰ میلی‌ولت، شیب افزایش چگالی جریان تندتر می‌شود و به نظر می‌رسد چگالی جریان به مقدار حدی ۱۰۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع (iL) میل می‌کند. لذا پیش‌بینی می‌شود برای انحلال سوپر آلیاژ با نرخ قابل توجه لازم است پتانسیل مثبت‌تر از ۱۴۰۰ میلی‌ولت باشد.

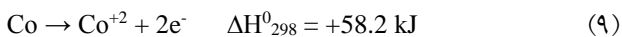
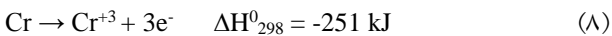
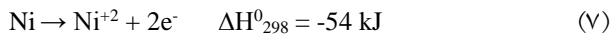


شکل ۱ منحنی پلاریزاسیون نمونه سوپر آلیاژ U-500 در الکترولیت اسید سولفوریک ۱۵۰ گرم بر لیتر

تأثیر غلظت الکترولیت بر انحلال آندی

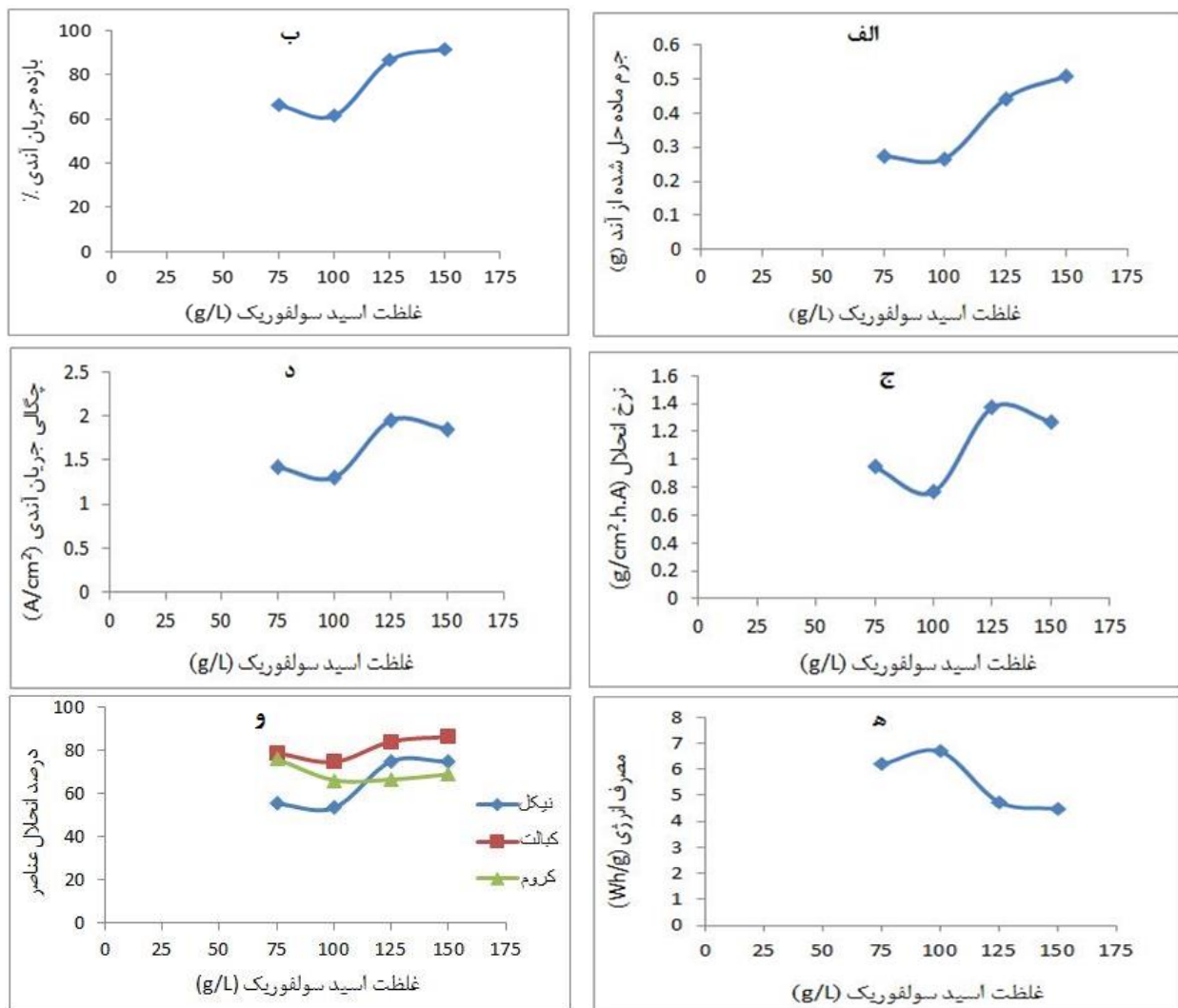
یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر حل‌سازی آندی، غلظت الکترولیت است. برای بررسی اثر غلظت الکترولیت آزمایش‌های انحلال آندی با استفاده از اسید سولفوریک در غلظت‌های مختلف و در ولتاژ ۴V، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه، فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متر به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه $40^{\circ}C$ (محیط) انجام شدند. با برقراری جریان، نمونه‌ها به سرعت وارد واکنش شده و حل شدن به شکل کاملاً مشهودی با جدا شدن اجزای آند آغاز گردید. رنگ شفاف الکترولیت با گذشت زمان به سبز روشن و نهایتاً سبز تیره مایل به سیاه تغییر یافت. رنگ سبز بیانگر حضور یون نیکل در محلول است و تیرگی رنگ محلول الکترولیت مربوط به ذرات جامد معلق سیاه رنگ حل نشده (فاز γ' ، کاربیدهای اولیه و کاربیدهای ثانویه) در الکترولیت است. تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر مقدار ماده

به بهبود سینتیک حل سازی می شود. از آنجایی که طبق قانون ژول گرمای حاصل از مقاومت الکترولیت با مقدار مقاومت الکترولیت و توان دوم شدت جریان الکتریکی متناسب است، لذا تأثیر جریان بر افزایش دما بیشتر از مقاومت الکترولیت خواهد بود و با توجه به مقدار بیشینه جریان در غلظت ۱۲۵ گرم بر لیتر (شکل ۲-د) افزایش دمای بیشتر هم در این غلظت الکترولیت اتفاق افتاده است.

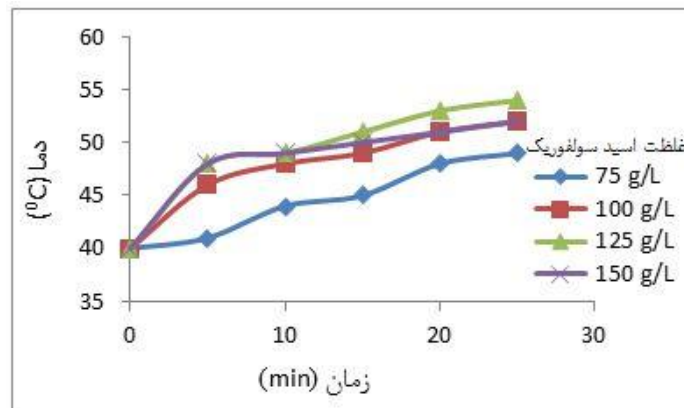


مصرف انرژی اختلاف معنی داری با غلظت اسید ۱۵۰ گرم بر لیتر ندارد. ضمن اینکه هزینه اسید مصرفی هم در آن نسبت به غلظت ۱۵۰ گرم بر لیتر کمتر است.

شکل (۳) تغییرات دما با زمان را در طول انحلال آنودی با استفاده از الکترولیت اسید سولفوریک با غلظت های مختلف نشان می دهد. ملاحظه می شود که در همه غلظت های مورد مطالعه به دلیل مقاومت الکترولیت در برابر عبور جریان الکتریکی و نیز انجام واکنش های انحلال (۷ تا ۹)، دمای الکترولیت شروع به افزایش کرده و بیشترین دمای نهایی برای غلظت الکترولیت ۱۲۵ گرم بر لیتر ثبت شده است. لازم به توضیح است که به واسطه افزایش دما، رسانایی الکترولیت و ضریب نفوذ و سرعت حرکت یون ها نیز افزایش یافته و منجر



شکل ۲ الف) تغییرات جرم ماده حل شده از آند، (ب) بازده جریان آندی، (ج) نرخ انحلال آندی، (د) چگالی جریان آندی، (ه) مصرف انرژی و (و) درصد انحلال Ni، Co و Cr موجود در سوپراآلیاژ U-500 بر حسب غلظت اسید سولفوریک در الکترولیت در ولتاژ ۷V، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه، فاصله آند تا کاتد ۳ سانتیمتر به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه ۴۰°C



شکل ۳ تغییرات دمای الکترولیت با زمان عملیات انحلال آندی U-500 در غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک

تأثیر مقدار ولتاژ اعمالی بر انحلال آندی

برای بررسی اثر ولتاژ فرایند الکترولیزینگ، آزمایش انحلال آندی تحت سه ولتاژ (۳، ۴ و ۵ ولت) در الکترولیت با غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ g/L، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه و فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی متر به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه محیط (۴۰°C) انجام شد و نتایج در شکل (۴) ارائه شده است. در نمودار (۴-الف) مشاهده می‌شود که با افزایش ولتاژ از ۳ به ۴ ولت، جرم ماده حل شده از آند هم به شکل چشم‌گیری افزایش یافته هرچند شیب این روند در افزایش ولتاژ از ۴ به ۵ ولت کمتر شده است. طبق قانون فارادی (رابطه ۲)، میزان جرم ماده‌ای که به یون تبدیل می‌شود مستقیماً به جریان الکتریسیته‌ای که از محلول می‌گذرد، بستگی دارد. از این رو با افزایش ولتاژ و در نتیجه افزایش جریان، مقدار ماده‌ای که وارد محلول می‌گردد، بیشتر می‌شود. حین واکنش حل شدن، فلز موجود در آند به صورت یون وارد محلول الکترولیت می‌شود. نیروی محرکه ترمودینامیکی انجام این واکنش وابسته به اختلاف پتانسیلی است که بین آند و کاتد اعمال می‌شود و با افزایش ولتاژ، تمایل به انجام واکنش بیشتر می‌شود. از سوی دیگر، طبق نمودار (۴-ب) با افزایش ولتاژ از ۴ به ۵ ولت، بازده جریان آندی از ۸۰٪/۹۰٪ به ۷۵٪/۹۰٪ کاهش یافته است یعنی با اینکه افزایش ولتاژ و در نتیجه افزایش جریان الکتریکی عبوری طبق قانون فارادی منجر به انحلال بیشتر آند شده است، اما بخشی از این افزایش جریان الکتردها صرف واکنش‌های الکتروشیمیایی انحلال آند نشده و در واکنش‌های جانبی مصرف شده است.

نمودارهای (۴-ج) و (۴-د) نشان می‌دهند که بیشترین نرخ انحلال آند در ولتاژ ۴ ولت و بیشترین چگالی جریان در

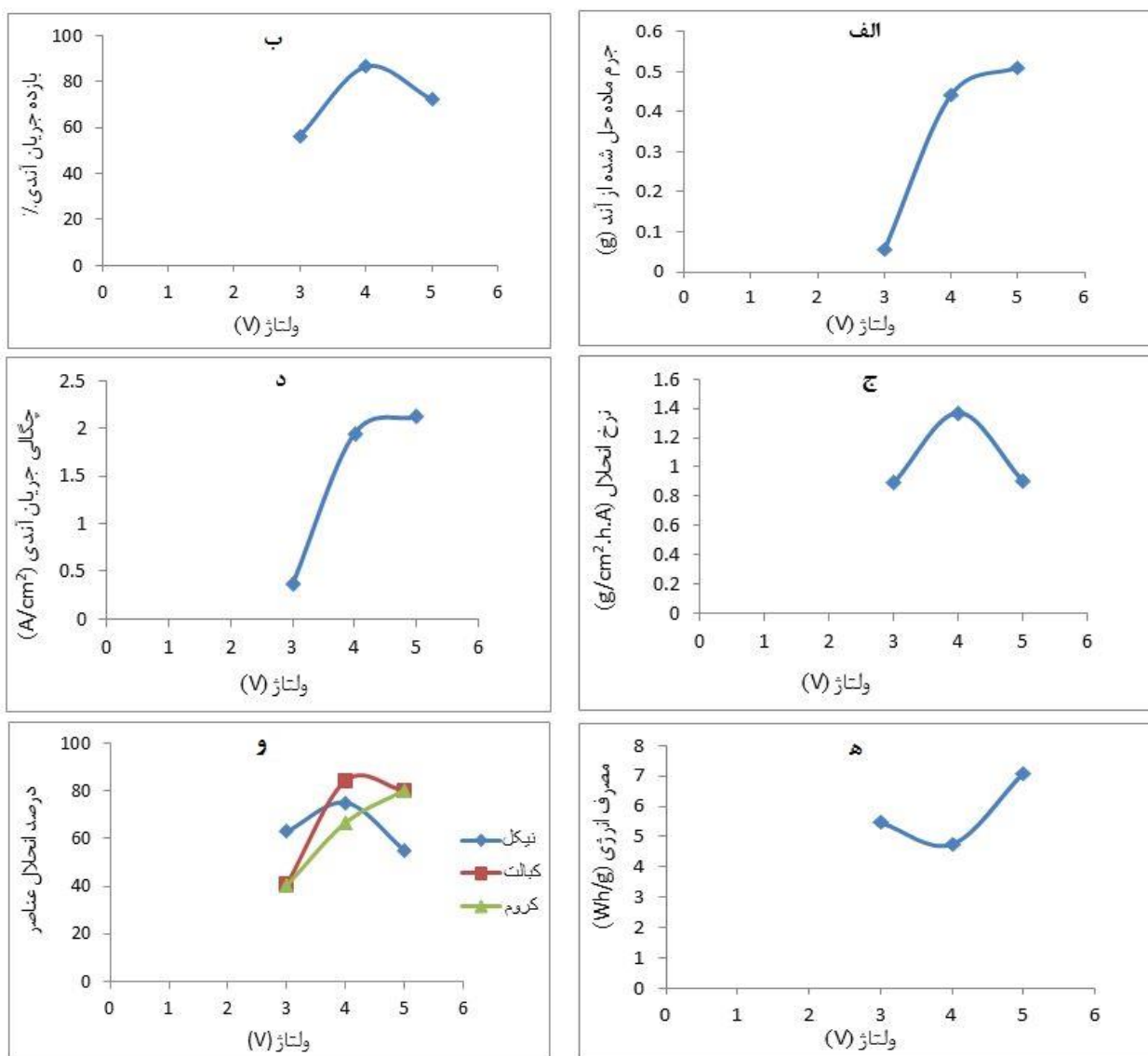
بررسی تغییرات درصد انحلال عناصر در نمودار (۲-و) نیز نشان می‌دهد که در غلظت‌های الکترولیت ۱۲۵ و ۱۵۰ گرم بر لیتر، درصد انحلال کروم کمتر از نیکل و کبالت است. این رفتار را می‌توان به توزیع متفاوت این عناصر در فازهای مختلف ریزساختاری سوپراآلیاژ U-500 مرتبط دانست. در واقع کبالت به صورت محلول جامد در نیکل زمینه (فاز ۷) حضور دارد و همراه آن حل می‌شود ولی کروم در سوپراآلیاژ کاربید نامحلول تشکیل می‌دهد [13]. کم بودن درصد انحلال نیکل نسبت به کروم در غلظت‌های ۷۵ و ۱۰۰ گرم بر لیتر می‌تواند به اختلاف پتانسیل الکتروشیمیایی این عناصر (جدول ۳) و نجیب بودن نیکل در مقایسه با کروم مربوط شود. پایین بودن درصد انحلال نیکل نسبت به کبالت در همه غلظت‌های مورد بررسی نیز می‌تواند به دلیل حضور بخشی از نیکل در فاز γ' نامحلول [13] نسبت داده شود. با توجه به افزایش جزئی درصد انحلال کبالت و کروم و کاهش جزئی درصد انحلال نیکل با افزایش غلظت الکترولیت از ۱۲۵ به ۱۵۰ گرم بر لیتر و عدم امکان انحلال انتخابی قابل قبول در غلظت‌های مطالعه شده، الکترولیز در غلظت ۱۲۵ گرم بر لیتر منجر به بهترین نتیجه از نظر انحلال همزمان سه عنصر نیکل، کبالت و کروم به ترتیب به میزان ۱/۷۵٪، ۳/۸۴٪ و ۶۶/۷٪ شده است.

جدول ۳ پتانسیل‌های الکتروشیمیایی استاندارد Ni، Co و Cr [8]

واکنش احیایی	پتانسیل الکتروشیمیایی استاندارد (V)
$\text{Co}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-۰/۲۸
$\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-۰/۲۵
$\text{Cr}^{+3} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-۰/۷۴

مقدار خود رسیده و با افزایش ولتاژ به ۵ ولت افزایش یافته که نشانگر تلف شدن انرژی الکتریکی به صورت گرما یا واکنش-های جانبی است. در کل می‌توان گفت که انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500 با اعمال ولتاژ ۴ ولت از نظر بازده جریان، سرعت انحلال و مصرف انرژی نتیجه بهتری را به دنبال دارد. نتیجه محاسبات درصد انحلال عناصر (نمودار ۴-ه) و نیز نشان می‌دهد که بیشترین درصد انحلال نیکل و کبالت در ولتاژ ۴ ولت و برای کروم در ولتاژ ۵ ولت به دست می‌آید.

ولتاژ ۵ ولت حاصل می‌شود. کاهش نرخ انحلال در ولتاژ ۵ ولت با وجود افزایش مقدار ماده حل شده، ناشی از افزایش جریان با بالا رفتن ولتاژ است که در نمودار (۴-د) هم مشهود است. به عبارت دیگر افزایش مقدار کاهش وزن در ولتاژ ۵ ولت متناسب با میزان افزایش جریان نبوده است و این خود مؤید آن است که بخشی از جریان برای مواردی غیر از واکنش‌های انحلال مصرف شده و در نتیجه منجر به کاهش بازده جریان شده است. طبق نمودار (۴-ه) مصرف انرژی به ازای انحلال یک گرم سوپرآلیاژ در ولتاژ ۴ ولت به کمترین

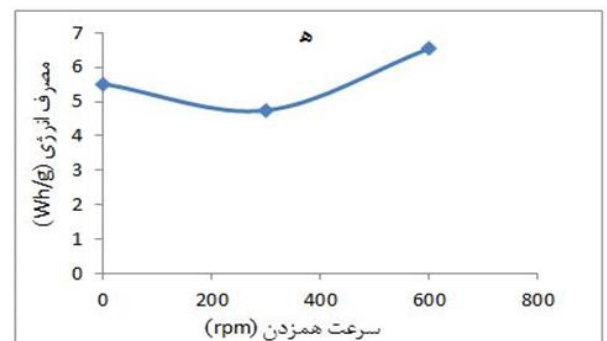
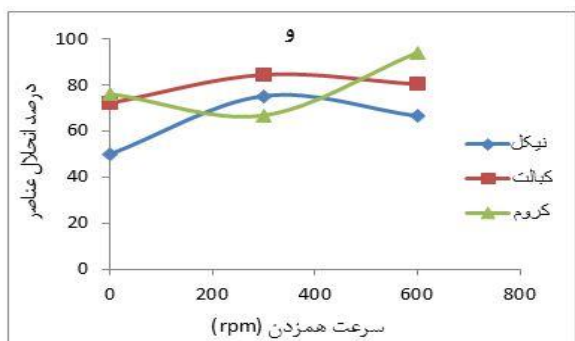
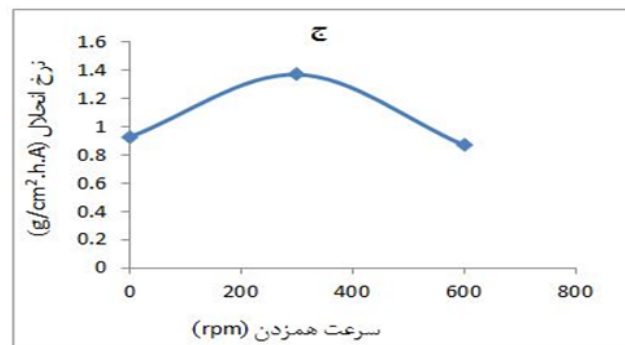
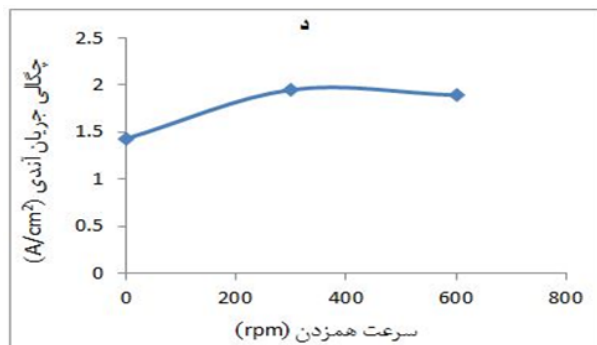
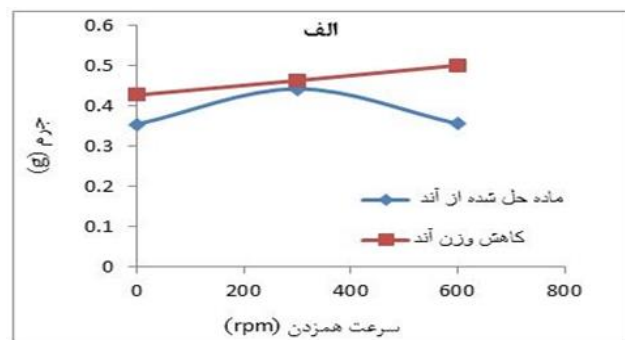
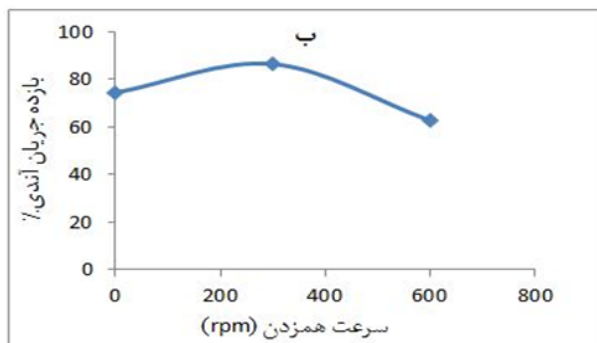


شکل ۴ الف) تغییرات جرم ماده حل شده از آنود، ب) بازده جریان آنودی، ج) نرخ انحلال آنود، د) چگالی جریان آنودی، ه) مصرف انرژی و و) درصد انحلال Ni، Co و Cr موجود در سوپرآلیاژ U-500. با ولتاژ اعمالی در عملیات الکترولیتی با غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ g/L، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه و فاصله آنود تا کاتود ۳ سانتیمتر به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه ۴۰°C

تأثیر تلاطم بر انحلال آندی

لجن آندی بیشتری از آند جدا شده و منجر به کاهش وزن بیشتر آند شده است بدون اینکه انحلال افزایش یابد. دلیل این امر می‌تواند کنده شدن ذرات سست از سطح آند و در نتیجه قطع اتصال الکتریکی آنها در اثر تلاطم شدید الکترولیت باشد. افزایش جرم ذرات لجن آندی از 0.207 گرم در سرعت 300 دور بر دقیقه به 0.1453 گرم در 600 دور بر دقیقه مؤید این مطلب است. زمانی که تلاطم وجود ندارد، کاتیون‌ها به صورت ناهمگن و در نواحی نزدیک آند تجمع می‌کنند و به این ترتیب اکتیویته یونها در محلول به طور موضعی افزایش یافته و مانعی بر تداوم واکنش محسوب می‌شوند. به تدریج با پیشرفت روند واکنش این پدیده به صورت یک عامل ممانعت کننده بر ادامه واکنش رفتار می‌کند.

برای بررسی اثر تلاطم بر حل‌سازی آندی سوپراآلیاز U-500، آزمایش‌ها در غلظت اسید سولفوریک 125 g/L ، ولتاژ 47 V و فاصله آند تا کاتد 3 سانتی‌متر به مدت 25 دقیقه در دمای اولیه محیط و در سه سرعت هم‌زدن (0 ، 300 ، 600 دور بر دقیقه) انجام شد. نتایج حاصل در نمودارهای شکل (۵) آورده شده‌اند. طبق نمودار (۵-الف) با افزایش سرعت هم‌زدن مقدار کاهش وزن آند بیشتر شده اما جرم ماده حل شده از آند در محلول الکترولیت با اعمال تلاطم 300 دور بر دقیقه نسبت به حالت عدم ایجاد تلاطم افزایش یافته ولی در ادامه با افزایش سرعت هم‌زدن به 600 دور بر دقیقه مجدداً کاهش یافته است. در واقع با اعمال تلاطم 600 دور بر دقیقه در الکترولیت، ذرات



شکل ۵ الف) تغییرات جرم ماده حل شده از آند و کاهش وزن آند، ب) بازده جریان آندی، ج) نرخ انحلال آند، د) چگالی جریان آندی،

ه) مصرف انرژی و و) درصد انحلال Cr و Co ، Ni موجود در سوپراآلیاز U-500، در سرعت‌های مختلف هم‌زدن الکترولیت در غلظت اسید سولفوریک 125 g/L

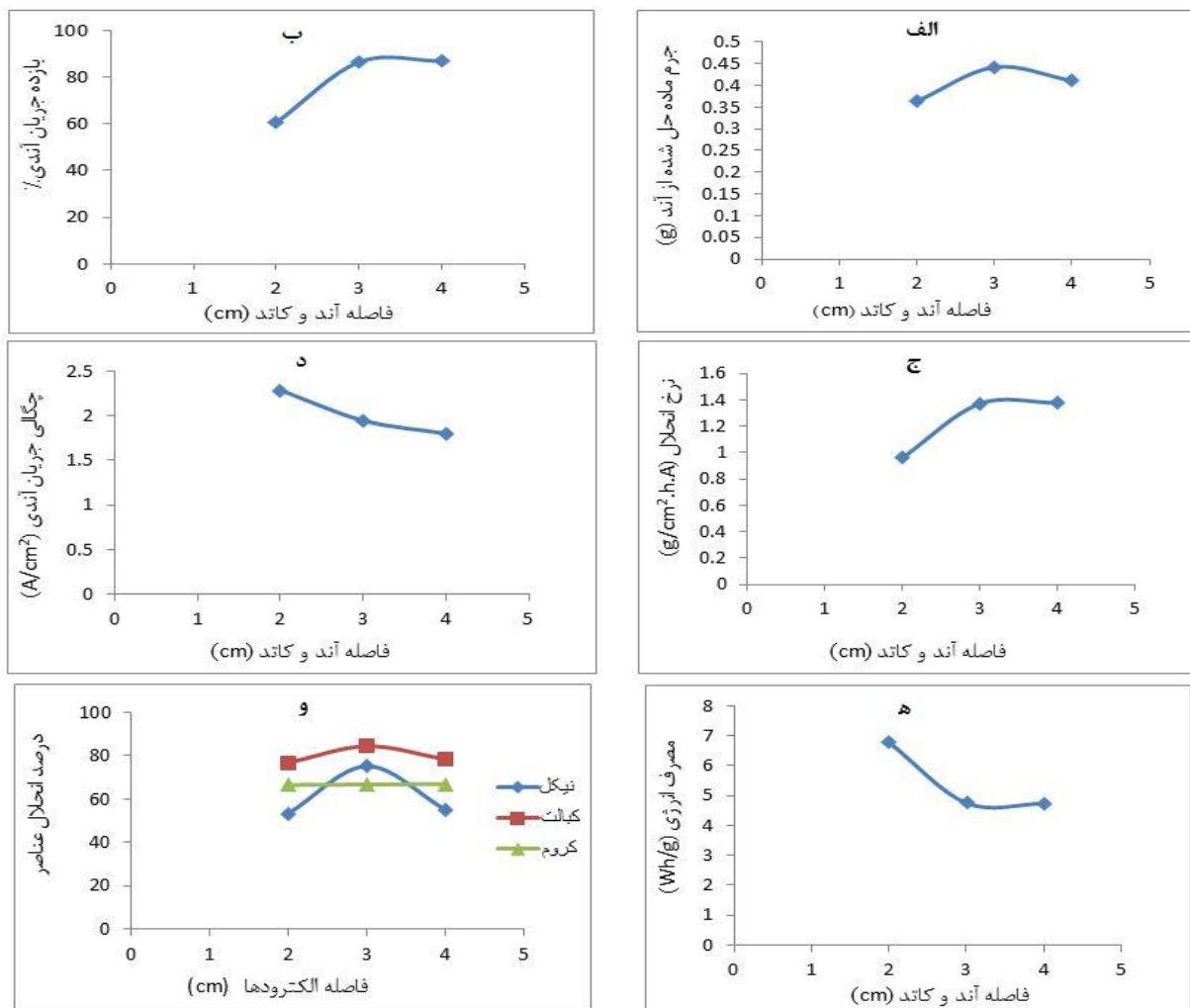
125 ، ولتاژ 47 V و فاصله آند تا کاتد 3 سانتیمتر به مدت 25 دقیقه در دمای اولیه محیط

درصد انحلال عناصر در نمودار (۵-و) نشان می‌دهد که بیشترین درصد انحلال نیکل و کبالت در سرعت هم‌زدن الکترولیت ۳۰۰ دور در دقیقه است و با افزایش سرعت هم‌زدن تا ۶۰۰ دور در دقیقه درصد انحلال آنها با کاهش مواجه است که ناشی از کاهش ماده حل شده از آنود در این سرعت تلاطم است.

تأثیر فاصله الکترودها بر انحلال آنودی

برای بررسی فاصله الکترودها بر حل‌سازی آنودی سوپرآلیاژ U-500، آزمایش‌هایی در غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ g/L، ولتاژ ۴۷V، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه و سه فاصله مختلف آنود تا کاتد (۲، ۳ و ۴ سانتی‌متر) به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه محیط انجام شد. نتایج حاصل در شکل (۶) آورده شده‌اند.

نمودار (۵-ب) نشان می‌دهد که با افزایش سرعت هم‌زدن الکترولیت از صفر تا ۳۰۰ دور در دقیقه بازده جریان آنودی افزایش و سپس با افزایش سرعت هم‌زدن تا ۶۰۰ دور در دقیقه کاهش یافته است. روند مشابهی برای نرخ انحلال و چگالی جریان آنودی در نمودارهای (۵-ج) و (۵-د) مشاهده می‌شود که ناشی از کاهش جرم ماده حل شده از آنود در سرعت هم‌زدن ۶۰۰ دور بر دقیقه می‌باشد. چنانکه از روند تغییرات جرم ماده حل شده و بازده جریان انتظار می‌رود، در نمودار (۵-ه) ملاحظه می‌شود که مصرف انرژی به ازای انحلال یک گرم سوپرآلیاژ در سرعت تلاطم الکترولیت ۳۰۰ دور بر دقیقه به کمترین مقدار خود رسیده و با افزایش سرعت تلاطم تا ۶۰۰ دور بر دقیقه افزایش یافته است. لذا سرعت هم‌زدن الکترولیت ۳۰۰ دور بر دقیقه منجر به بیشترین نرخ انحلال آنودی سوپرآلیاژ U-500 می‌شود.



شکل ۶ الف) تغییرات جرم ماده حل شده از آنود، ب) بازده جریان آنودی، ج) نرخ انحلال آنود، د) چگالی جریان آنودی، ه) مصرف انرژی و و) درصد انحلال Ni، Co و Cr موجود در سوپرآلیاژ U-500. بر حسب فاصله الکترودها از یکدیگر در غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ g/L، ولتاژ ۴۷V، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اولیه محیط

در نمودار (۶- الف) مقدار ماده حل شده از آند در فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی متر نسبت به دو حالت دیگر بیشتر است. از نظر بازده جریان آندی و نرخ انحلال، در فاصله آند تا کاتد ۳ و ۴ سانتی متری تقریباً نتیجه یکسانی به دست آمده و نرخ انحلال و بازده جریان آندی برای آنها بیشتر از فاصله ۲ سانتی متری آند-کاتد است (نمودارهای ۶- ب و ج). طبق نمودار (۶- د) بیشترین چگالی جریان آندی مربوط به فاصله آند تا کاتد ۲ سانتی متر است. با توجه به ثابت بودن تقریبی مساحت سطح در معرض الکترولیت آندها در آزمایش‌های مختلف، افزایش چگالی جریان آندی در فاصله آند تا کاتد ۲ سانتی متری ناشی از افزایش جریان عبوری است. این افزایش جریان به دلیل کاهش مقاومت الکترولیت ناشی از کاهش فاصله الکترودها می‌باشد. زیرا طبق قانون اهم در ولتاژ ثابت، با کاهش مقاومت الکتریکی جریان افزایش می‌یابد. اما کم بودن مقدار ماده حل شده از آند و نرخ انحلال در فاصله ۲ سانتی متر با وجود عبور جریان بیشتر، می‌تواند به پایین بودن بازده جریان مربوط باشد. بازده جریان کم در فاصله اندک الکترودها می‌تواند به واکنش‌های جانبی و یا تجمع یون‌های فلزی در الکترولیت مجاور آند نسبت داده شود. چنانچه از تغییرات بازده جریان با فاصله الکترودها انتظار می‌رفت، مصرف انرژی به ازای انحلال یک گرم سوپرآلیاژ در فاصله آند تا کاتد ۳ و ۴ سانتی متر تقریباً یکسان و کمتر از مصرف انرژی در فاصله آند-کاتد ۲

سانتی متری است (نمودار ۶- ه). به لحاظ استفاده بهینه از فضای یک سلول الکترولیز، می‌توان نتیجه گرفت که فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی متری برای انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500 می‌تواند فاصله بهینه‌ای در نظر گرفته شود. طبق نمودار (۶- و) نیز ملاحظه می‌شود که بیشترین درصد انحلال نیکل و کبالت در فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی متری و به ترتیب به میزان ۷۵/۱٪ و ۸۴/۳٪ به دست می‌آید و تغییرات آنها تقریباً مشابه تغییرات جرم ماده حل شده با فاصله الکترودهاست؛ اما درصد انحلال کروم مستقل از فاصله آند-کاتد بوده و دارای مقدار ثابت حدود ۶۶٪ می‌باشد.

تعیین شرایط بهینه انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش‌های انجام یافته و مباحث مطرح شده قبلی، شرایط مطلوب برای الکترولیز چینگ سوپرآلیاژ پایه نیکل U-500 در الکترولیت اسید سولفوریک، غلظت اسید ۱۲۵ g/L، ولتاژ ۴V، سرعت هم زدن ۳۰۰ دور بر دقیقه و فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی متر می‌باشد. نتایج حاصل از انحلال آندی در شرایط مذکور در جدول (۴) ارائه شده است. همچنین محلول حاصل از انحلال آندی در شرایط بهینه به روش ICP آنالیز شد که نتایج در جدول (۵) آورده شده است.

جدول ۴ نتایج بهینه بدست آمده از انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500

بازده جریان آندی (%)	نرخ انحلال (g/cm ² .h.A)	چگالی جریان آندی (A/cm ²)	مصرف انرژی (Wh/g)
۹۰/۷۶	۱/۳۷	۱/۹۴	۴/۱۹

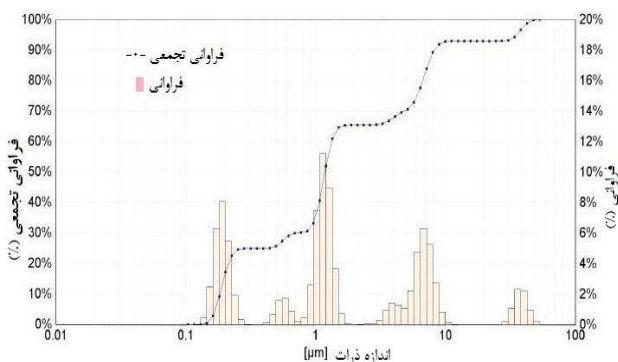
جدول ۵ غلظت عناصر موجود در محلول الکترولیت حاصل از انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500 در شرایط بهینه (بر حسب g/L)

Co	Mg	Ni	Si	Al	Bi	Cr
۱/۲۴۲	۰/۰۱	۲/۷۲۰	۰/۰۰۶	۰/۰۸۹	۰/۰۰۴	۱/۳۲۸
Ca	Cu	Mo	B	Fe	Sb	Ti
۰/۰۰۳	۰/۰۰۱	۰/۲۴	۰/۰۰۱	۰/۰۲۳	۰/۰۰۶	۰/۰۴۲

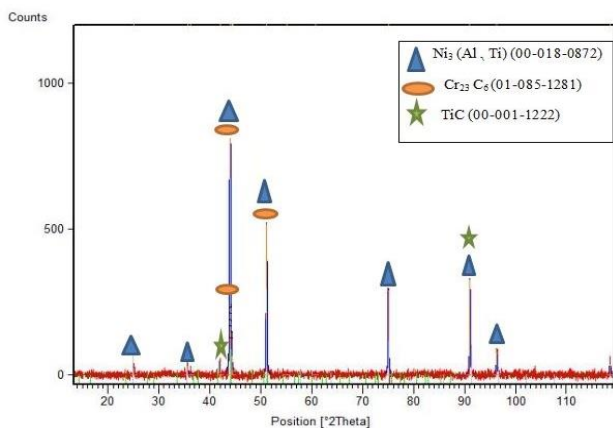
جدول ۶ توزیع عناصر موجود در سوپر آلیاژ U-500 بین الکترولیت حاصل و لجن آندی براساس موازنه جرم بر حسب درصد

عنصر	Ni	Co	Cr	Al	Mo	Fe	Ti
الکترولیت	۶۰/۳	۸۷/۴	۸۶/۳	۴۳/۱	۸۱/۳	۹۲/۷	۱۷/۹۵
لجن آندی	۳۱/۳۷	۹/۷۱	۳/۰۵	۶۰/۹۴	۸/۸۰	۴/۰۳	۶۴/۰۹

غالب رسوبات γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$) و به صورت جزئی ترکیبات کاربیدی مثل کاربید کروم (Cr_{23}C_6) و کاربید تیتانیم (TiC) می باشد.



شکل ۷ نمودار توزیع اندازه ذرات لجن آندی حاصل از انحلال آندی سوپرآلیاژ U-500



شکل ۸ الگوی پراش اشعه ایکس به دست آمده از ذرات لجن آندی سوپرآلیاژ U-500

جدول ۷ ترکیب شیمیایی ذرات موجود در لجن آندی حاصل بر حسب درصد وزنی

Co	Mg	Ni	Cr	Al	Ca	Mo	Sn	Fe	Na	Ti
۵/۱۵	۰/۰۷۴	۵۲/۹۳	۱/۷۵	۴/۷۱	۰/۱۱	۰/۹۷	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۴	۵/۶۰

نحوه توزیع عناصر بین الکترولیت حاصل (پس از انجام عملیات انحلال آندی) و ذرات لجن آندی بر اساس موازنه جرم در جدول (۶) ارائه شده است. ملاحظه می شود که نیکل، کبالت، کروم، مولیبدن و آهن عمدتاً وارد الکترولیت شده و آلومینیم و تیتانیم غالباً در لجن آندی ظاهر شده اند که ناشی از توزیع متفاوت عناصر در فازهای مختلف سوپرآلیاژ و رفتار انحلال و مقاومت به خوردگی متفاوت این فازها در عملیات انحلال آندی سوپر آلیاژ U-500 می باشد.

مشخصه یابی ذرات لجن آندی

اندازه ذرات جامد حل نشده تجمعی از آزمایش های اصلی انحلال آندی با دستگاه آنالیز ذرات لیزری تعیین شد و نتیجه آن در شکل (۷) گزارش شده است. ملاحظه می شود حدود ۹۰ درصد ذرات زیر ۱۰ میکرومتر و حدود ۵۰ درصد ذرات زیر ۱ میکرومتر هستند و به همین دلیل امکان جداسازی ذرات با استفاده از کاغذ صافی وجود نداشت و از روش ته نشینی به این منظور بهره گرفته شد. ترکیب شیمیایی ذرات جامد حل نشده نیز بر اساس نتایج آنالیز محلول حاصل از انحلال ذرات لجن آندی در محلول اسید سولفوریک به روش ICP و جرم ذرات لجن آندی محاسبه شد که در جدول (۷) گزارش شده است. این ترکیب شیمیایی با ترکیب رسوبات γ' و کاربیدهای اولیه و ثانویه موجود در ریزساختار سوپرآلیاژ U-500 که در مرجع [13] ذکر شده است، تطابق خوبی دارد و تأیید می کند که ذرات حل نشده شامل رسوبات γ' و کاربیدها هستند. تحلیل الگوی پراش اشعه ایکس این ذرات (شکل ۸) نیز بیانگر حضور فاز

نتیجه گیری

با بررسی رفتار انحلال آندی سوپرآلیاژ مستعمل U-500 در الکترولیت اسید سولفوریک و تأثیر پارامترهای مختلف عملیات روی بازیابی عناصر نیکل، کبالت و کروم از این سوپرآلیاژ، مهمترین نتایج به دست آمده عبارتند از:

۱. منحنی پلاریزاسیون سوپرآلیاژ نشان می‌دهد که با افزایش ولتاژ به بالاتر از ۱۴۰۰ میلی‌ولت نسبت به الکتروکود استاندارد هیدروژن می‌توان از دو منطقه رویینگی ناشی از تشکیل اکسید آلومینیوم و اکسید کروم عبور کرد و حل‌سازی آندی را انجام داد.

۲. با بالا رفتن غلظت اسید سولفوریک در الکترولیت، مقدار ماده حل شده از آند و نیز بازده جریان آندی افزایش یافته و در غلظت ۱۵۰ گرم بر لیتر به ۹۶/۲ درصد می‌رسد. بیشترین نرخ انحلال و چگالی جریان آندی در غلظت اسید سولفوریک ۱۲۵ گرم بر لیتر به دست می‌آید. با توجه به افزایش جزئی درصد انحلال کبالت و کروم و کاهش جزئی درصد انحلال نیکل با افزایش غلظت از ۱۲۵ به ۱۵۰ گرم بر لیتر و عدم امکان انحلال انتخابی قابل قبول در غلظت‌های مطالعه شده، الکترولیچینگ در غلظت ۱۲۵ گرم بر لیتر اسید سولفوریک بهترین نتیجه از نظر انحلال همزمان سه عنصر (نیکل ۷۵/۱٪، کبالت ۸۴/۳٪ و کروم ۶۶/۷٪) را نشان می‌دهد.

۳. اثر ولتاژ فرایند در مقایسه با سایر عوامل مؤثر بر انحلال آندی بسیار قابل توجه‌تر است، به طوری که نرخ انحلال با افزایش ولتاژ از ۳ به ۴ ولت به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. در حالی که تغییرات میزان انحلال سوپرآلیاژ با

عوامل مطالعه شده دیگر کمتر است.

۴. اعمال تلاطم در الکترولیت به میزان ۳۰۰ دور بر دقیقه نسبت به حالت بدون تلاطم منجر به انحلال بیشتر سوپرآلیاژ می‌شود ولی افزایش سرعت هم زدن به ۶۰۰ دور بر دقیقه تأثیر مثبتی بر انحلال آند ندارد.

۵. مقدار ماده حل شده از آند در فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متر نسبت به دو حالت دیگر (فاصله ۲ و ۴ سانتی‌متری الکترودها) بیشتر است.

۶. با توجه به نتایج به دست آمده شرایط مطلوب برای الکترولیچینگ سوپرآلیاژ پایه نیکل U-500 در الکترولیت اسید سولفوریک، غلظت اسید ۱۲۵ g/L، ولتاژ ۴۷، سرعت تلاطم ۳۰۰ دور بر دقیقه، فاصله آند تا کاتد ۳ سانتی‌متر تعیین می‌شود.

۷. آنالیز شیمیایی محلول حاصل از الکترولیچینگ و ذرات لجن آندی نشان می‌دهد که نیکل، کبالت، کروم، مولیبدن و آهن عمدتاً وارد الکترولیت شده و آلومینیم و تیتانیم غالباً در لجن آندی ظاهر می‌شود. الگوی پراش اشعه ایکس این ذرات نیز حضور فاز غالب رسوبات γ' (Ni₃(Al,Ti)) و به صورت جزئی ترکیبات کاربیدی مثل کاربید کروم (Cr₂₃C₆) و کاربید تیتانیم (TiC) را در ذرات جامد حل نشده تأیید می‌کند.

تشکر و قدردانی

این مقاله از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد مصوب و دفاع شده در دانشگاه صنعتی سهند استخراج شده است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه در انجام این تحقیق تشکر و قدردانی کنند.

مراجع

1. Asgari, S., "A comprehensive study on the superalloys production in the country", Iranian Mines & Mining Industries Development & Renovation Organization (IMIDRO), Research Report No. 7004, Tehran, Iran, (2015).
In Persian
2. Hall, J. D., "Method of preparation of metal salts", U.S. Patent No. 2716588, (1955).
3. Brooks, P. T., Potter, G. M. and Martin, D. A., "Processing of superalloy scrap", *JOM*, Vol. 22, No. 11, pp. 25-29, (1970).
4. Redden, L. D., Groves, R. D. and Seidel, C. C., "Hydrometallurgical recovery of critical metals from hard face

- alloy grinding wastes: A laboratory study", US Bureau of Mines, Report of Investigations 9210, Salt Lake City, Utah, (1988).
5. Shen, Y. F., Xue, W. Y. and Niu, W. Y., "Recovery of Co (II) and Ni (II) from hydrochloric acid solution of alloy scrap", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 18, No. 5, pp. 1262-1268, (2008).
 6. Naghashian, S. and Halali, M., "Investigation on effecting parameters on the electrochemical dissolution of Inconel 617 superalloy for Ni recovery", *Proceedings of the 8th Students Congress of Materials Engineering & Metallurgy of Iran*, Amir Kabir University of Technology, Tehran, Iran, (2008). (In Persian)
 7. Naghashian, S. and Halali, M., "Nickel recovery from Inconel alloy 617 scrap via anodic dissolution", *Proceedings of the 2nd joint conference of Iranian Metallurgical Engineers Society and Iranian Foundrymen's Society*, Karaj, Iran, (2008). (In Persian)
 8. Ghandchi, A., "Study on the effect of various factors on the recovery of cobalt from FSX-414 superalloys with reverse pulse method", M.Sc. Thesis, Amir Kabir University of Technology, Tehran, Iran, (2007). (In Persian)
 9. Palant, A. A., Levchuk, O. M., Bryukvin, V. A., Levin, A. M. and Paretskii, V. M., "Complex electrochemical processing of the metallic wastes from a rhenium - containing nickel superalloy in sulfuric acid electrolytes", *Russian Metallurgy*, Vol. 2011, No. 4, pp. 589-593, (2011).
 10. Palant, A. A., Levin, A. M., Levchuk, O. M. and Bryukvin, V. A., "Electrochemical processing of the metallic wastes of Zh-32 nickel superalloys", *Russian Metallurgy*, Vol. 2013, No. 7, pp. 497-500, (2013).
 11. Jackson, E., "Hydrometallurgical Extraction and Reclamation", Ellis Horwood Limited, Chichester, (1986).
 12. Sharan, R. and Narain, S., "An Introduction to Electrometallurgy", Standard Publishers Distributors, NewDelhi, (1991).
 13. Sims, C. T., Stoloff, N. S. and Hagel, W. C., "Superalloy II", John Wiley & Sons, USA, pp. 97-134, (1987).