

## بررسی مکانیسم‌های خوردگی پوشش‌های شیشه‌ای بر روی فولاد

لیلا سمیعی، حسین سرپولکی و علیرضا میرحبیبی

**چکیده:** هدف از انجام این تحقیق بررسی مکانیسم‌های خوردگی در پوشش‌های شیشه‌ای بوده است. بطور کلی شیشه‌ها در زمره مقاومترین مواد در برابر عوامل شیمیایی محسوب می‌گردند و نسبت به آب و اسیدها مقاومت بالایی دارند که بهمین دلیل کاربردهای زیادی پیدا کرده‌اند. ظروف نگهدارنده سیالهای خورنده، پوشش راکتورهای شیمیایی عایق‌های الکتریکی و پایدارسازی پسماندهای هسته‌ای از مهمترین کاربردهای این مواد بشمار می‌روند. برای درک بهتر مکانیسم‌های خوردگی، دو ترکیب پایه‌ای متفاوت مورد آزمایش مقاومت شیمیایی قرار گرفتند و رابطه بین ساختار حبابی این پوشش‌ها و خواص شیمیایی آنها نیز بررسی شد. ایندو فرمولاسیون شامل ترکیبات کبالت‌دار (CE) و بدون کبالت (FCE) می‌باشند. بمنظور بررسی ریزساختار حبابی لعابها از میکروسکوپ نوری و الکترونی و برای تفسیر نتایج مقاومت شیمیایی و بررسی مکانیسم‌های خوردگی از آزمایش FTIR (طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه) استفاده گردید. نتایج نشان داده است که لعاب CE ساختار حبابی درشت‌تری نسبت به لعاب FCE دارد. نتایج آزمایش مقاومت شیمیایی نیز نشان داد که لعاب FCE مقاومت شیمیایی بالاتری نسبت به لعاب CE دارد و مکانیسم خوردگی غالب در لعاب CE حل شدن شبکه شیشه و در لعاب FCE تبادل یونی می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** پوشش‌های شیشه‌ای، لعاب فلز، مکانیسم‌های خوردگی، خواص شیمیایی، ساختار حبابی

### ۱. مقدمه

آلیاژهای آهنی به عنوان فلز پایه همواره در معرض خطر خوردگی و زنگ زدن قرار دارند. از اینرو استفاده از لعاب به عنوان محافظی در برابر خوردگی بیشتر از کاربرد زینتی آن، مورد توجه است. علاوه بر آن لعاب چنان سطح مقاومی بر سطوح آهنی ایجاد می‌نماید که حتی در مجاورت تنشهای حرارتی نیز، فلز را محافظت می‌کند [1, 2]. گرچه پوشش‌های پلیمری در برخی زمینه‌ها با لعابهای سرامیکی رقابت می‌نمایند اما بدلیل مقاومت حرارتی پایین مواد آلی،

پوشش‌های شیشه‌ای در کاربردهای غیر از دمای محیط بی‌رقیب هستند [3]. از جمله خواص مورد توجه لعابهای فلز می‌توان به مقاومت بسیار بالای آنها در برابر محیط‌های خورنده اشاره نمود. بطوریکه پوشش‌های لعابی در راکتورهای فلزی بکار رفته در صنایع مختلف شیمیایی قابل ترجیح می‌باشند [3, 4]. تحلیل نتایج مقاومت شیمیایی، در حقیقت بررسی کلیه تحولاتی است که در حین تماس شیشه با محیط‌های خورنده روی می‌دهد. در توصیف مکانیسم‌های خوردگی نظریات متعددی بیان شده است [2, 5, 6, 7] اما با توجه به آنچه که در منابع مختلف ذکر شده [2, 5, 6, 7] بر نظریه Charles اتفاق نظر بیشتری وجود دارد [1, 2, 7, 8, 9].

هنگامیکه یک قطعه شیشه معمولی در تماس با یک محلول قرار می‌گیرد یونهای قلیائی بصورت ترجیحی نسبت به یونهای سیلیکا وارد محلول می‌شوند و یک لایه لیچ شده فاقد یونهای قلیائی بر روی سطح شیشه تشکیل می‌گردد. تشکیل این لایه سرعت خروج یونهای قلیائی را کاهش داده زیرا با تشکیل این لایه یونهای قلیا بایستی قبل از ورود به محلول از این لایه

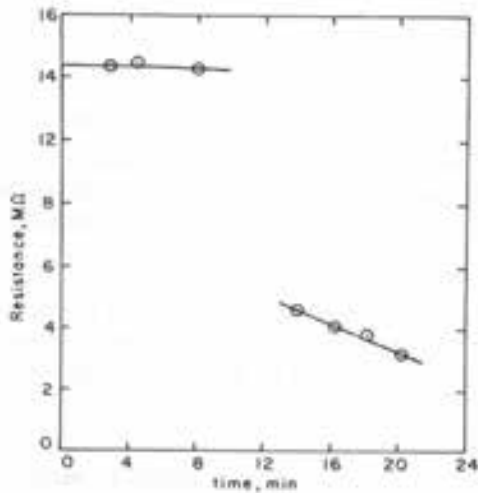
مقاله در تاریخ ۱۳۸۲/۷/۱۶ دریافت شده و در تاریخ ۱۳۸۳/۳/۲۳ به تصویب نهایی رسیده است.

لیلا سمیعی دانشجوی کارشناسی ارشد گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر حسین سرپولکی استادیار گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و

متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، [hsarpoolaky@iust.ac.ir](mailto:hsarpoolaky@iust.ac.ir)

دکتر علیرضا میرحبیبی استادیار گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، [ar\\_mirhabibi@iust.ac.ir](mailto:ar_mirhabibi@iust.ac.ir)



شکل ۲. مقاومت الکتریکی حباب هیدراته شده (شیشه سودالایم ۰۱۵) که در اسید HF با غلظت ۳/۰٪ اچ شده است.

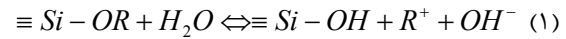
باز شدن بیشتر شبکه نسبت به شیشه اصلی می‌گردد. در نتیجه یونهای محلول و مولکولهای آب می‌توانند در این لایه هیدراته شده (لایه ژلی) با موبیلیته بیشتری نسبت به خود شبکه شیشه نفوذ کنند [7, 8]. در این راستا Wikby [2, 8] مقاومت نمونه‌های شیشه‌ای اسید شویی شده (Etched) بوسیله اسید هیدروفلوریدریک (HF) را اندازه گیری کرد و نمودار مقاومت شیشه به صورت تابعی از زمان اچ در شکل ۲ نشان داده شده است [2].

در ابتدا مقاومت تقریباً ثابتی مشاهده می‌شود که مربوط به حرکت سریع یونها در لایه هیدراته تبدیل یافته (لایه ژلی) در شیشه می‌باشد. سپس افت سریع در مقاومت و در نهایت یک کاهش تدریجی (مطابق با شیشه خشک) مشاهده می‌شود. این افت بسیار سریع مقاومت در لایه‌ای که در آن تبادل یونی اتفاق می‌افتد، روی می‌دهد.

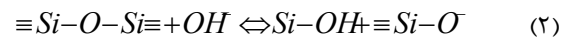
این افت شدید مطابق با قسمتی از شیشه است که در آن جایگزینی کامل یونهای سدیم با یونهای هیدرونیوم اتفاق افتاده و نشان می‌دهد که یونهای هیدرونیوم در مقایسه با یونهای سدیم، موبیلیته پایین‌تری دارند. این نتایج همچنین اشاره دارد که در این قسمت از شیشه، شبکه شیشه‌ای شکسته نشده است و اجازه حرکت سریعتر را به یونهای هیدرونیوم می‌دهد. در نهایت مقاومت شیشه به یک مقدار متوسط می‌رسد که مربوط به شیشه خشک است که در آن موبیلیته یونهای سدیم بین موبیلیته بالای یونهای موجود در لایه ژلی و

عبور کنند. بر طبق نظریه Charles خوردگی شیشه‌های سیلیکاتی بواسطه محلول توسط سه مرحله زیر بیان می‌شود [1]:

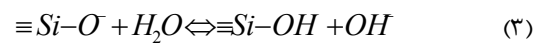
آلف) نفوذ یک پروتون از آب به داخل شبکه شیشه و جایگزینی یک یون قلیائی در داخل محلول:



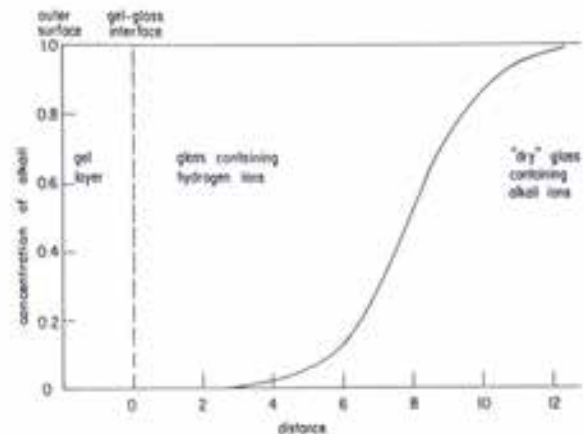
ب) یون هیدروکسیل موجود در محلول باندهای (Siloxane) Si-O را گسسته می‌کند:



ج) اکسیژنهای غیر پل زن بوجود آمده در واکنش بالا مجدداً با مولکولهای آب موجود، یون هیدروکسیل را بوجود می‌آورند که این یون هیدروکسیل مجدداً واکنش (۱) را تکرار می‌کنند:

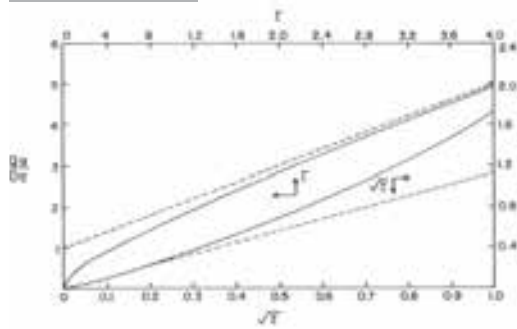


برای توضیح بهتر نمودار شماتیک از ساختار سطحی یک شیشه سیلیکاتی قلیایی بعد از واکنش با آب در شکل ۱ نشان داده شده است [7].



شکل ۱. نمودار شماتیک لایه های هیدراته بر روی سطح شیشه سیلیکاتی - قلیایی

در شیشه خشک، یعنی هنگامی که شیشه هنوز در تماس با آب قرار نگرفته، یونهای قلیایی در غلظتهای ثابت اولیه قرار دارند. در حالیکه وقتی بسمت سطح بیرونی شیشه حرکت کنیم، بعلاوه جایگزینی یونهای قلیا بوسیله یونهای هیدرونیوم از غلظت یونهای قلیا کاسته می‌شود. البته در این لایه ساختار شبکه‌ای شیشه تقریباً دست نخورده است و تنها جایگزینی یونی با یون دیگر در آن اتفاق افتاده است. با نزدیک شدن به سطح شیشه، شبکه بوسیله واکنشهای باندهای اکسیژنی با آب به طور جزئی هیدراته می‌شود که این هیدراتاسیون منجر به



شکل ۳. مقدار یونهای موجود در محلولها  $Qa/DC_0$

بصورت تابعی از  $\tau$  و  $\sqrt{\tau}$

ضریب دیفوزیون ثابت و در زمانهای اولیه،  $Q$  متناسب با  $\sqrt{\tau}$  و در زمانهای طولانی این رابطه خطی می‌شود [7]. بطور کلی برای تحلیل نتایج مقاومت شیمیایی پوششها از تکنیکهای بررسی سطوح استفاده می‌شود [2, 10] که بخشی از این روشها در جدول ۱ آورده شده است. روشهای واکنشی هسته‌ای  $(RBS)^1$  و  $(RNR)^2$  برای آنالیز هیدروژن بسیار مفید هستند. در روش RBS سطح نمونه بوسیله یونهای هلیوم ۲ MeV بمباران می‌شود و سپس با اندازه‌گیری انرژی یونهای برگشتی و با استفاده از طیف سنجی می‌توان غلظت کامل یونها را به صورت تابعی از عمق زیر سطح محاسبه کرد.

جدول ۱. روشهای آزمایشگاهی بررسی سطوح

	Acronym	Approximate Depth of Sensitivity
<b>Chemical Analysis</b>		
Rutherford back scattering	RBS	1 $\mu$ m
Resonant nuclear reaction	RNR	1 $\mu$ m
Secondary-ion mass spectrometry	SIMS	1 $\mu$ m
Electron microprobe		1 $\mu$ m
Ion beam spectrochemical analysis	IBSCA	1 $\mu$ m
Electron energy dispersion	EDS	5 nm
<b>Chemical and Bonding Analysis</b>		
Auger electron spectroscopy	AES	5 nm
Electron spectroscopy for chemical analysis, also called	ESCA	5 nm
X-ray photoelectron spectroscopy	XPS	
<b>Surface Observation</b>		
Scanning electron microscopy	SEM	100 nm
Transmission electron microscopy	TEM	
<b>Diffraction Techniques</b>		
Small-angle X-ray diffraction	SAXS	
Low-angle electron diffraction	LEED	
<b>Optical</b>		
Infrared absorption and reflection		
Ellipsometry		

موبیلیته پایین یونهای موجود در شیشه هیدراته نشده می‌باشد [2, 8].

واکنش شیمیایی فرآیند خوردگی رامی‌توان در یک مدل دیفوزیونی بیان کرد [7]. اگر انحلال شیشه در یک سرعت ثابت (a) انجام شود، حرکت مرز مشترک شیشه با محلول توسط وارد کردن یک متغیر جدید فاصله حرکت مرز (y) بصورت زیر نشان داده می‌شود:

$$y = x - at \quad (4)$$

بطوریکه x فاصله از فصل مشترک اولیه و y فاصله از فصل مشترک واقعی شیشه - محلول در زمان t بعد از شروع دیفوزیون است.

$$\left[ \frac{\partial c}{\partial t} \right]_y = \frac{\partial}{\partial y} \left[ D \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_t \right] + a \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_t \quad (5)$$

سپس با در نظر گرفتن شرایط مرزی (در  $y=0$ ,  $C=0$  و در  $y \rightarrow \infty$ ,  $C=C_0$ ) به شکل معادله (5) معادله (6) درمی‌آید:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \frac{y+at}{2\sqrt{Dt}} - \frac{1}{2} \left[ \exp \frac{-ay}{D} \operatorname{erfc} \frac{y-at}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (6)$$

از سوی دیگر مجموع یونهای نفوذ کننده از شیشه در واحد سطح در واحد زمان به صورت زیر بدست می‌آید:

$$Q = \int_0^t J_{y=0} dt \quad (7)$$

که  $J_{y=0}$  شار یونهای عبوری از سطح در زمان t است.

$$J_{y=0} = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{y=0} \quad (8)$$

با مشتق گیری از C در معادله (6) و ترکیب با معادله (8)، مقدار مجموع یونهای نفوذ کننده Q محاسبه می‌شود:

$$\frac{Q}{C_0} = at + \left( \frac{D}{a} \right) \left\{ \operatorname{erf} \frac{\sqrt{\tau}}{2} + \sqrt{\tau} \operatorname{erf} \frac{\sqrt{\tau}}{2} \right\} \quad (9)$$

که  $\tau$  زمان بدون بعد است. در زمانهای طولانی  $\tau > 1$ ، معادله (9) بصورت زیر در می‌آید:

$$\frac{Q}{C_0} = at + (D/a) \quad (10)$$

و در زمانهای  $\tau \ll 1$  معادله بصورت زیر خواهد بود:

$$\frac{Q}{C_0} = at + 2\sqrt{Dt} \frac{\sqrt{\tau}}{\pi} \approx 2\sqrt{Dt} \frac{\sqrt{\tau}}{\pi} \quad (11)$$

منحنی Q بصورت تابعی از  $\tau$  در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، منحنی  $Q/C_0$  بر حسب زمان، در زمانهای بیشتر از  $\tau = 3/5$  تقریباً خطی است و در زمانهای  $0.2 < \sqrt{\tau}$  وابستگی ریشه دومی دارد. لذا با یک

<sup>1</sup> Rutherford Back Scattering

<sup>2</sup> Resonant Nuclear Reaction

## ۲. روش آزمایش

ورقه فولادی با ترکیب شیمیایی (C=۰/۰۲۱، Si=۰/۰۳۶، Mn=۰/۰۴، S=۰/۰۰۷، P=۰/۰۰۱۵ و Al=۰/۰۴۴) انتخاب و سپس عملیات آماده‌سازی زیر بر روی آن انجام گرفت:

(I) چربی‌زدایی در محلول ۵٪ Na<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> در دمای ۹۰°C بمدت ۲۰ دقیقه و سپس شستشو در آب گرم ۶۰°C بمدت ۵ دقیقه و بعد شستشو در آب سرد بمدت ۲ دقیقه

(II) اسیدشویی در محلول ۸٪ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> در دمای ۷۱°C بمدت ۶ دقیقه و بعد شستشو در آب سرد بمدت ۲ دقیقه

(III) نیکل‌شویی با استفاده از محلول سولفات نیکل با غلظت ۶gr/lit در دمای ۶۰°C بمدت ۱۰ دقیقه و بعد شستشو در آب سرد بمدت ۲ دقیقه

(IV) خنثی‌سازی در محلول قلیائی با غلظت ۲gr/lit (شامل ۰/۶۵ کربنات سدیم و ۰/۳۵ بوراکس)

(V) خشک کردن در خشک‌کن ۱۱۰°C بمدت ۳۰ دقیقه.

ترکیب شیمیایی اکسیدی لعابها نیز با توجه به جدول ۲ انتخاب گردید. پس از انتخاب ترکیب شیمیایی لعاب، فریت آن تهیه شد. سپس فریت تهیه شده آسیاب و از الک با مش ۲۰۰ عبور داده شد. فریت با مواد افزودنی کائولینیت، کوارتز، بوراکس، و NaNO<sub>2</sub> و آب مخلوط گشته و دوغاب لعاب آماده شد. با کنترل مقدار آب وزن مخصوص دوغاب لعاب در محدوده ۱/۶۵-۱/۷۵gr/lit تنظیم شد. سپس دوغاب لعاب با استفاده از اسپری بر روی ورقه‌های از پیش آماده شده اعمال شد و بعد نمونه‌ها در درون خشک‌کن در دمای ۱۵۰°C بمدت ۳۰ دقیقه خشک شده و در درون کوره الکتریکی در دماهای ۸۷۰°C و ۸۹۰°C بمدت ۵ و ۲ دقیقه پخت گردیدند. ضخامت لعاب نیز در حدود ۳۵۰ μm تنظیم شد [13]. با استفاده از میکروسکوپ نوری Olympus PME3 از سطح پوششها و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM)، Philips XL40 از سطح مقطع تصویر گرفته شد. شدت بیم در حدود ۲۰kV تنظیم شد و عکسها نیز بر مبنای تصاویر SE (Secondary Electron) گرفته شد. در آماده‌سازی نمونه‌ها برای دستگاه SEM نیز به ترتیب زیر عمل شد: با استفاده از تیغه الماسه، عمود بر پوشش لعابی، نمونه‌ها برش داده شده و بعد با استفاده از ماده باکلیت مانت گردیدند. سپس با استفاده از کاغذ سمباده‌های با درجه ۲۰۰-۱۲۰۰ سایش داده شدند.

روش RNR نیز روش بسیار مؤثری در آنالیز اتمهای خاص و بخصوص هیدروژن است. اگر نمونه با یونهای N بمباران شود، در اثر انجام واکنشهای هسته‌ای پرتوهای گاما منتشر می‌شود که انرژی برگشتی این پرتوها متناسب با هیدروژن موجود در سطح است. اندازه‌گیری با استفاده از روشهای XPS, ESCA, AES, BSCA, SIMS ذکر شده در جدول ۱ نیاز به یون پرانی سطحی (Sputtering) دارد (زیرا این روشها فقط به خارجی ترین لایه های اتمی حساس هستند).

همچنین از دیگر تکنیکهای بررسی سطوح، در حین خوردگی، استفاده از روشهای مشاهده سطح SEM, TEM و روشهای نوری IR می‌باشد. با استفاده از تکنیکهای مشاهده سطح می‌توان مطالعات ریز ساختاری را انجام داد [2]. روشهای نوری IR نیز تکنیک بسیار مؤثری در بررسیها و شناخت گروههای پیوندی مختلف مثل Si-OH، Si-O، Si-O-Si و... هستند و بهمین دلیل این روش کاربرد بسیار زیادی دارد. در این روش مانند دیگر انواع فرآیندهای نوری، هنگامی که اشعه مادون قرمز به مولکولها برخورد می‌کند به حالت بالاتر برانگیخته می‌گردند. این فرآیند کوانتایی می‌باشد. بدین صورت که فقط فرکانسهای (انرژیهای) مشخصی از تابش مادون قرمز توسط مولکول جذب و یا بازتابش می‌گردد. چون هر پیوند دارای فرکانس ارتعاش طبیعی خاصی است. در این فرآیند، فرکانسهایی از اشعه مادون قرمز که با فرکانسهای ارتعاش طبیعی مولکول مورد نظر تطابق کند، جذب و یا بازتابش خواهد شد. معمولاً این طیف بر حسب عدد موجی رسم می‌گردد. عدد موجی بر حسب cm<sup>-1</sup> بیان شده است و بسهولت از فرمول زیر محاسبه می‌گردد. اگر آن عدد در سرعت نور ضرب شود می‌توان فرکانس (ν) را بدست آورد.

$$\bar{\nu}(cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda(cm)} \quad (12)$$

$$\nu(Hz) = \bar{\nu}C = \frac{C(cm/sec)}{\lambda(cm)} \quad (13)$$

مزیت این واحد آن است که رابطه مستقیمی با طول موج دارد [10-12].

در تحقیق حاضر برای بررسی سطوح، در قبل از آزمایش خوردگی از روشهای میکروسکوپی (نوری و الکترونی) و در بعد از آزمایش نیز از روشهای نوری FTIR استفاده شد.

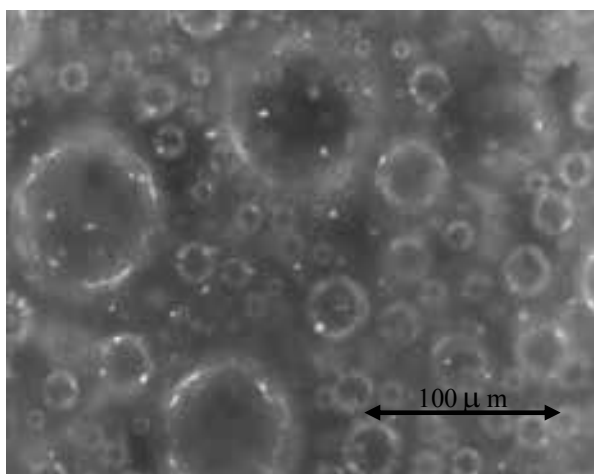
جدول ۲. ترکیب شیمیایی اکسیدی لعابها

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F <sub>2</sub>	CoO	NiO	MnO <sub>2</sub>	CuO	TiO <sub>2</sub>	CaO	Li <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
-	۱/۶۳	۲/۲	۰/۵	۱/۶۲	۰/۳۹	۳/۱۰	۳/۳۶	۰/۹۹	۰/۵۱	۱۴/۳۶	۱۴/۹	۵۶/۴۴	CE
۶/۶	۱	-	۲/۵	-	۰/۴	-	۳/۳	۰/۵	۰/۵	۱۴/۲	۱۴/۸	۵۶/۲	FCE

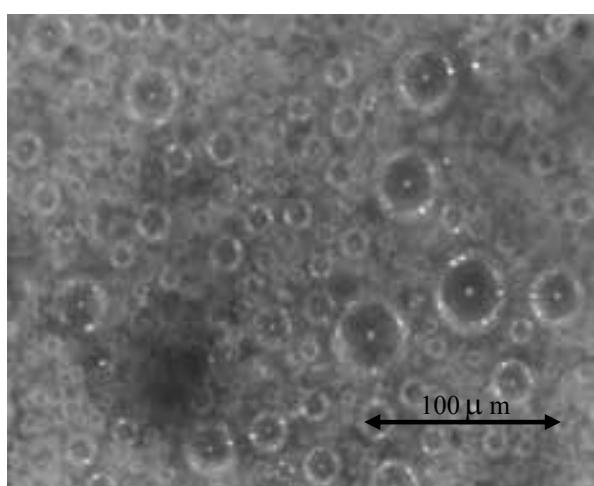
### ۳. نتایج

#### ۳-۱. تصاویر میکروسکوپی

پس از انجام آزمایش مقاومت شیمیایی بمنظور بررسی رابطه بین مقاومت شیمیایی و ساختار حبابی لعابها با استفاده از میکروسکوپ نوری از سطح نمونه‌ها تصویر گرفته شد. در شکل‌های ۵ و ۶ نیز تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح لعاب نمایش داده شده است.

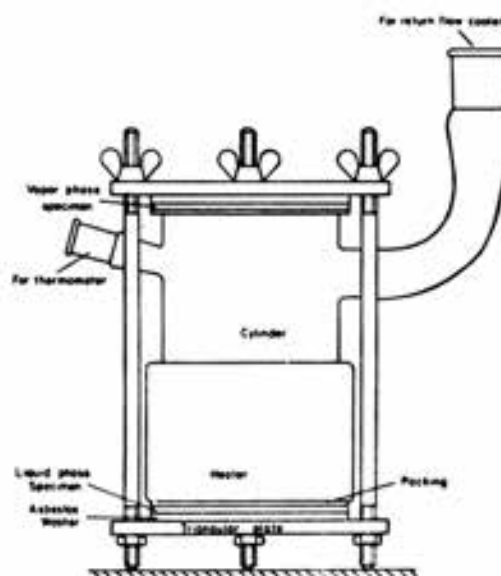


شکل ۵. تصویر میکروسکوپ نوری از سطح لعاب CE با بزرگنمایی ۲۰۰X



شکل ۶. تصویر میکروسکوپ نوری از سطح لعاب FCE با بزرگنمایی ۲۰۰X

پولیش نهایی نیز با استفاده از خمیر آلومینا ۱ و ۰/۵ بر روی پارچه نایلونی صورت گرفت. برای انجام آزمایش مقاومت شیمیایی نمونه‌ها مورد حمله اسیدی قرار گرفتند. برای انجام آزمایش مقاومت اسیدی نیز از استاندارد ISO-2743 استفاده شد [14, 15]. دستگاه ساخته شده بمنظور استفاده در این آزمایش در شکل ۴ نشان داده شده است.



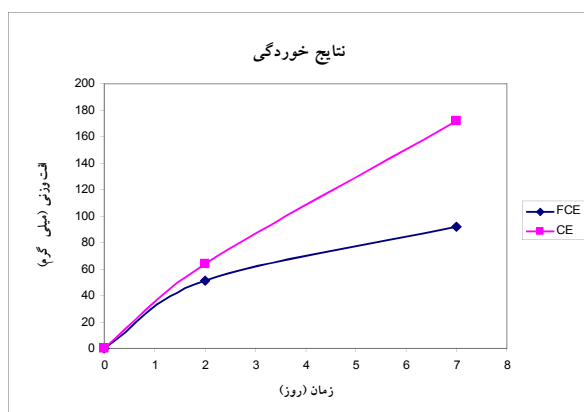
شکل ۴. دستگاه مورد استفاده برای آزمایش خوردگی

پس از قرارگیری نمونه‌ها در دستگاه، اسید کلریدریک ۲۰٪ در درون استوانه شیشه‌ای ریخته می‌شود و رفلاکس آن نیز قرار داده می‌شود و بعد گرمکن روشن می‌شود و سپس نمونه‌ها در معرض بخارات اسید کلریدریک قرار می‌گیرند. نمونه‌ها بمدت ۲ و ۷ روز مورد آزمایش خوردگی قرار گرفتند. در نهایت هم نتایج با استفاده از سرعت خوردگی و بصورت (گرم بر متر مربع در روز) بیان می‌شود. برای تحلیل نتایج مقاومت شیمیایی، لعاب در معرض اسید قرار گرفته از سطح نمونه‌ها تراشیده شده و آزمایش FTIR<sup>3</sup> شدند [9, 16, 17, 18]. انجام آزمایش FTIR با دستگاه Nicolet Magna 750 و روش Diffuse Reflectance انجام شد.

<sup>3</sup> (Fourier Transform Infrared Reflectance)

زمان، پس از انجام آزمایش خوردگی، در شکل ۹ نشان داده شده است.

شیب این منحنی‌ها نیز سرعت خوردگی را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که لعاب FCE مقاومت اسیدی بالاتر و سرعت خوردگی پایین‌تری نسبت به لعاب CE دارد.

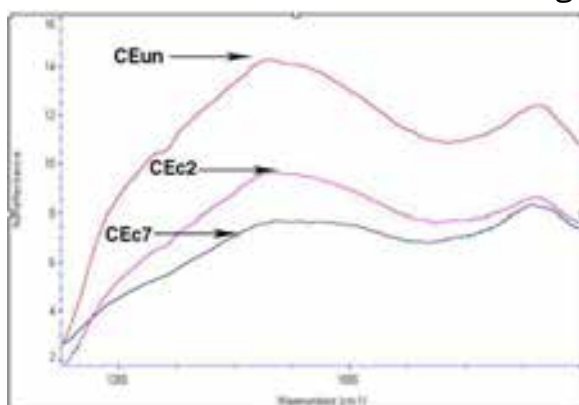


شکل ۹. تغییرات میزان افت وزنی با زمان

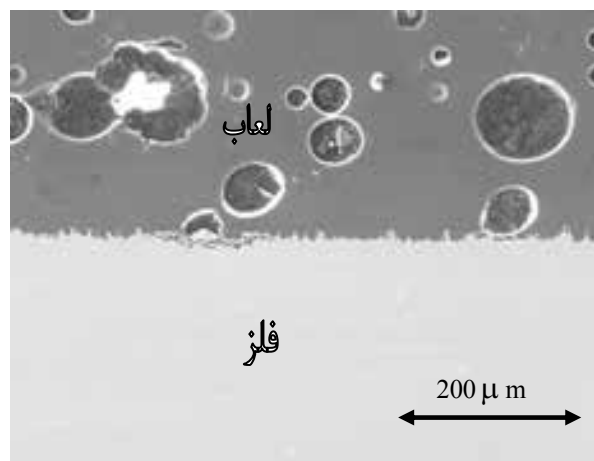
### ۳-۳. آزمایش FTIR

همانطور که ذکر شد برای تفسیر بهتر نتایج مقاومت شیمیایی، لعابهای واکنش کرده از سطح ورق تراشیده و آزمایش FTIR شدند. در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نیز نمودارهای FTIR مربوط به لعابها رسم گردیده است. معیار عمل در این روش مقایسه پیک پیوندی Si-O-Si در نمونه‌های مختلف است. لازم بذکر است که پیک ارتعاشی Si-O-Si در عددموجی  $1070\text{ cm}^{-1}$  اتفاق می‌افتد [9].

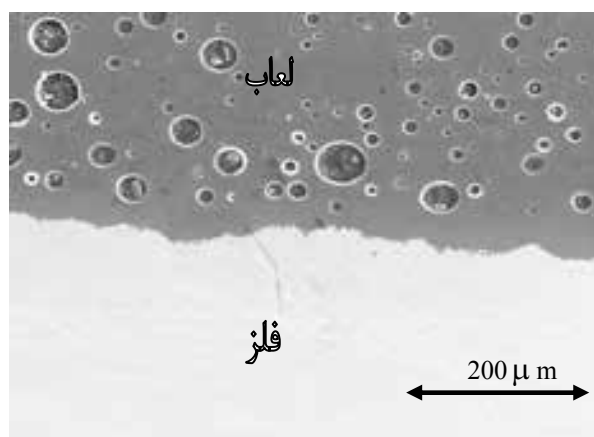
با توجه به شکل ۱۰ مشخص است که شدت پیک لعاب خورده نشده CE در حدود ۱۴ و در لعاب FCE در حدود ۲۲/۵ می‌باشد.



شکل ۱۰. نمودار FTIR مربوط به لعاب CE در آزمایش خوردگی



شکل ۷. تصویر SEM از مرز لعاب CE-فلز با بزرگنمایی ۱۰۰X



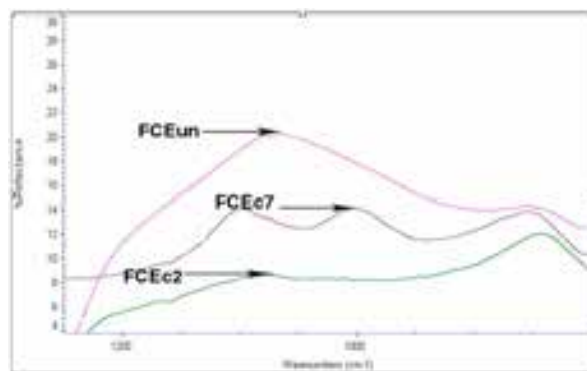
شکل ۸. تصویر SEM از مرز لعاب FCE فلز با بزرگنمایی ۱۰۰X

شکل و توزیع ساختار حبابهای موجود در لعابها در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. لعاب CE ساختار حبابی درشت‌تری نسبت به لعاب FCE دارد و تعداد حبابها در واحد سطح در لعاب FCE بیشتر از لعاب CE می‌باشد. شکل‌های ۷ و ۸ نیز سطح مقطع لعاب-فلز را نشان می‌دهند.

از سوی دیگر تفاوت ساختار حبابی و توزیع اندازه آنها در تصاویر SEM نیز بخوبی مشاهده می‌شود. نکته دیگری که در این شکلها مشاهده می‌شود، فاصله تماس حبابها با فصل مشترک است. در لعاب FCE (شکل ۸) حبابها فاصله قابل توجهی با مرز دارند و متوسط تقریبی فاصله نزدیکترین حبابها از فصل مشترک لعاب-فلز به حدود  $40\ \mu\text{m}$  می‌رسد. در حالیکه در لعاب CE (شکل ۷) حبابها به مرز چسبیده‌اند.

### ۳-۲. بررسی مقاومت شیمیایی

با توجه به استاندارد ذکر شده در بخش روش آزمایش، نمونه‌ها مورد آزمون خوردگی قرار گرفتند. تغییرات افت وزنی لعابها با



شکل ۱۱. نمودار FTIR مربوط به لعاب FCE در آزمایش خوردگی

همچنین در لعاب CE با افزایش زمان خوردگی پیک Si-O-Si کاهش یافته است و لعاب خورده نشده (CE<sub>un</sub>) بیشترین پیک را نشان می‌دهد. اما در لعاب FCE (شکل ۱۱) لعاب ۷ روز خورده شده (FCE<sub>c7</sub>) پیک بالاتری را نسبت به لعاب ۲ روز (FCE<sub>c2</sub>) خورده شده نشان می‌دهد و همچنین این پیک به عدد موجی بالاتری یعنی  $1100\text{ cm}^{-1}$  انتقال یافته است.

#### ۴. بحث

لعاب فلز پوشش شیشه‌ای است که تحت شرایط مطلوب پخت با فلز پایه ترکیبی را ایجاد می‌کند که بگونه‌ای تفکیک ناپذیر به آن می‌چسبد و در نتیجه امکان خوردگی فلز تحت هر گونه شرایط محیطی را به حداقل می‌رساند. بسته به کاربرد مورد نظر بایستی غلبه هر یک از این خصوصیات در نظر گرفته شود. با استفاده از کنترل ترکیب شیمیایی و ریز ساختار لعاب این خصوصیات تنظیم می‌شوند [3, 4]. لذا بایستی تحقیقات بر روی پارامترهایی معطوف شود که نقش اساسی را در تعیین خصوصیات بازی می‌کنند که در این میان نقش اکسید کبالت در لعاب بسیار اساسی است. کبالت از جمله عناصری است که چسبندگی لعاب به فلز را بهبود می‌بخشد ولیکن در سالهای اخیر بدلیل کم بودن منابع کبالت همواره سعی بر حذف آن بوده است. از طرف دیگر تحقیقات در سالهای اخیر نشان داده‌اند که لعابهای بدون کبالت دارای خواص شیمیایی بهتری هستند [19-21]. از طرفی حضور و یا عدم وجود این عنصر در ایجاد تفاوت در ساختارهای حبابی بسیار تأثیرگذار است که در این بررسی سعی شده است که ضمن در نظر گرفتن هدف نهایی که کسب لعابی با مقاومت شیمیایی بالا و همینطور تحلیل مکانیسم‌های خودگی است، در رابطه با تأثیر کبالت بر روی ساختار حبابی لعابها نیز بحث شود. با توجه به شکلهای ۵

و ۶ و ۷ و ۸ مشخص است که لعاب CE ساختار حبابی درشت‌تری نسبت به لعاب FCE دارد. همچنین شدت پیکها در آزمایش FTIR (شکلهای ۱۰ و ۱۱) نشان می‌دهند که در لعاب FCE خورده نشده بدلیل افزایش پیوندهای Si-O-Si، تراکم و پیوستگی ساختاری بالاتری وجود داشته و اکسیژنهای غیر پل زن کمتری در ساختار حضور دارند. برعکس در لعاب CE بدلیل حضور بیشتر اکسیژنهای غیر پل زن تراکم ساختار شیشه‌ای کمتر بوده و جوانه‌زنی حبابها راحت‌تر صورت گرفته و حبابها ساختار درشت‌تری پیدا کرده‌اند. موضوع دیگری که می‌توان به آن اشاره کرد آن است که ساختار حبابی درشت‌تر به خروج گازهای CO و CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub> کمک بیشتری می‌کند و از تجمع این گازها در فصل مشترک لعاب-فلز جلوگیری می‌کند که این موضوع می‌تواند یکی از دلایل چسبندگی ضعیف لعاب به بدنه باشد. بجز مسئله چسبندگی، خروج این گازها، بروز عیوبی مثل جوش، تاول و پریدگیهای فلسی، را نیز مانع می‌شود [22]. از طرف دیگر بدلیل چسبیده بودن حبابها به مرز در لعاب CE (شکل ۷) خروج گازها راحت‌تر صورت می‌گرفته و بدین طریق باعث افزایش چسبندگی شده‌اند. موضوع بعدی که در شکل نمایان است بهم متصل بودن حبابها در لعاب CE و مجزا بودن حبابها در لعاب FCE است. اینطور ادعا شده است که این حبابهای بهم پیوسته به خروج گاز هیدروژن در دماهای پایین کمک می‌کنند و از بالا رفتن موضعی فشار گاز ممانعت بعمل می‌آورند [23, 24]. از طرفی با توجه به بیشتر بودن تعداد حبابها در واحد سطح در لعاب FCE، این نمونه در حین تماس با محیطهای خورنده سطح مخصوص بالاتری داشته و بر طبق قاعده بایستی مقاومت شیمیایی پائینتری داشته باشد اما نتایج خوردگی ارائه شده در جداول ۳ و ۴ و همچنین نمودار شکل ۹ حاکی از بالاتر بودن مقاومت شیمیایی نمونه‌های FCE در همه زمانهای خوردگی است. لذا می‌توان نتیجه گیری کرد که ترکیب شیمیایی و نوع ساختار لعاب نقش تعیین کننده و اصلی را در فرآیند خوردگی بعهده دارند و دلیل افزایش مقاومت شیمیایی، افزایش تعداد اکسیژنهای پل زن و در نتیجه فشردگی بیشتر ساختاری در لعاب FCE می‌باشد. ولی نتایج بررسیهای بعمل آمده نشان می‌دهند که ریزساختارهای حبابی در ایجاد خواص مکانیکی متفاوت در لعابها بسیار تأثیرگذار هستند [23, 24].

مسئله دیگری که با توجه به نتایج FTIR می‌توان بحث کرد تحلیل مکانیسم‌های خوردگی است. بطور کلی وقتی شیشه‌ای در معرض اسید قرار می‌گیرد، یونهای قلیائی بطور ترجیحی

کننده می‌شود که البته سرعت دیفوزیون یونها بسیار آهسته تر از سرعت حل شدن خود شیشه است و در واقع سرعت خوردگی نهایی برآیندی از این دو فاکتور است [29].

با توضیح این مطالب و با توجه به شیب خوردگی در نمودار شکل ۹ و نتایج FTIR اینطور بنظر می‌رسد که در لعاب CE لایه هیدراته سطحی تشکیل شده (در اثر مکانیزم تبادل یونی) ساختار بازی داشته که در اثر تماسهای بعدی با بخار محلول، حل شده و از بین رفته است و در واقع مکانیزم غالب خوردگی انحلال شبکه شیشه‌ای بوده است. بلحاظ تأثیر ساختار شیشه‌ای نیز اشاره شده است که شیشه‌های حاوی کبالت تمایل به جدایش فازی دارند که در اثر این امر یک فاز پیوسته بوروسیلیکاتی قلیائی در زمینه فاز سیلیکاتی جدا می‌شود که این فاز براحتی توسط اسید خورده می‌شود و مقاومت کلی شیشه کاهش می‌یابد [28]. ولی در لعاب FCE این لایه هیدراته فشردگی بیشتری داشته و در سطح لعاب باقی مانده است و در اثر تماسهای بعدی با بخارات محلول خورنده از بین نرفته است و مکانیزم غالب خوردگی مسئله تبادل یونی گشته است. لذا همانطور که در شکل ۱۱ نیز مشخص است، با افزایش زمان خوردگی ضخامت این لایه بیشتر شده و باعث افزایش شدت پیک Si-O-Si شده است. در برخی از منابع ذکر شده است که اگر زمان خوردگی باز هم افزایش یابد، می‌توان به پیک Si-O-Si مشابه با پیک لعاب واکنش نکرده (خورده نشده) رسید [9, 16].

### ۵. نتیجه‌گیری

- ۱- لعاب FCE مقاومت اسیدی بالاتری و شیب خوردگی کمتری را نسبت به لعاب CE نشان می‌دهد.
- ۲- شدت پیک Si-O-Si در لعاب FCE بیشتر از لعاب CE می‌باشد و این لعاب تراکم و ساختار بهم پیوسته‌تری دارد.
- ۳- حذف کبالت باعث کاهش اندازه حبابها و افزایش مقاومت شیمیایی و کاهش چسبندگی در لعابها می‌گردد. در نتیجه لعاب FCE خواص شیمیایی بهتری را نسبت به لعاب CE نشان می‌دهد.
- ۴- مکانیزم خوردگی غالب در لعاب CE حل شدن شبکه شیشه و در لعاب FCE تبادل یونی می‌باشد.

### مراجع

[1] A.Paul, "Chemistry of glass", London: Chapman and Hall, Ltd., 1982.

نسبت به یونهای سیلیکا وارد محلول شده و یک لایه غنی از سیلیکا را بر روی سطح شیشه تشکیل می‌دهند. تراکم (فشردگی) این لایه با توجه به ترکیب شیشه، شرایط آزمایش (زمان، دما و pH محلول) تغییر می‌کند [1, 7, 8, 25]. شواهدی مبنی بر وجود دو نوع ساختار لایه‌ای در سطح شیشه وجود دارد. در یک شیشه مقاوم شبکه Si-O-Si مشابه شیشه خشک می‌باشد و دیفوزیون در این لایه مشابه با شیشه خشک است اما در شیشه‌های با مقاومت شیمیایی کمتر لایه سطحی هیدراته شده تبدیل به ساختار بازتری می‌شود که دیفوزیون در آن سریعتر اتفاق می‌افتد [26-28]. شواهد عملی نیز از این دو لایه هیدراته با ساختار متفاوت نشان می‌دهد که:

- ۱) نفوذ در لایه هیدراته مربوط به شیشه مقاوم، کمتر از شیشه با مقاومت شیمیایی پایین‌تر است [26, 29].
- ۲) طیف‌سنجی مادون قرمز در منطقه Si-O-Si شیشه مقاوم پیک شدیدتری را نسبت به شیشه با مقاومت شیمیایی کمتر نشان می‌دهد [30].

بالا بودن مقاومت شیمیایی سیلیکای شیشه‌ای به این دلیل است که تمایل بسیار کمی به تشکیل این لایه‌های واکنشی از خود نشان می‌دهد. بنابراین حین هیدراتاسیون تنها یک لایه، نازک هیدراته شده بر سطح آن تشکیل می‌شود. عواملی که به تشکیل لایه‌های واکنشی بر روی شیشه‌های سیلیکاتی کمک می‌کنند عبارتند از:

- ۱- قراردادن شیشه در بخار آب و نه در مایع آب. محصولات حاصل از تبادل یونی بر روی سطح شیشه باقی می‌مانند در حالیکه در مورد مایع آب این محصولات حل می‌شوند.
- ۲- شیشه‌های با مقاومت شیمیایی پایین تشکیل لایه‌های واکنشی با ساختار باز را می‌دهند.
- ۳- دماهای بالاتر (بالای ۱۰۰°C) واکنشهای سطحی و تشکیل لایه‌های واکنشی را مطلوب می‌سازد [2].

همچنین با توجه به مدلهای ریاضی موجود نتیجه‌گیری شده است که در مراحل اولیه سرعت خوردگی متناسب با جذر زمان و در زمانهای طولانی رابطه خطی دارد. این رفتار را اینچنین تفسیر می‌کنند که مرحله اول وابستگی به جذر زمان، مربوط به دیفوزیون آب در ساختار شیشه است. در این مرحله سرعت دیفوزیون یونهای قلیا و هیدرونیوم از شیشه سریعتر از مکانیزم حل شدن شیشه است ولی با گذشت زمان فاصله‌ای که یونهای هیدراته شده و آب بایستی نفوذ کنند افزایش یافته و بنابراین سرعت دیفوزیون کاهش می‌یابد و در ازای آن فرآیند انحلال آغاز می‌گردد و در این مرحله این مسئله کنترل



- [16] Richard A. Eppler, "Resistance of porcelain enamels to attack by aqueous media: IV, effect of selected anions at pH 5.5", Am.Ceram.Soc.Bull. 61[9]:989-995 (1982).
- [17] H.Otha and Y.Suzuki, "Chemical durability of glasses in the systems SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-RmOn", Am.Ceram.Soc.Bull.57[6]:602-603 (1978).
- [18] D.E.Clark, M.F.Dilmore, E.C.Ethridge and L.L.Hench, "Aqueous corrosion of soda-lime-silica glass", J.Am.Ceram.Soc.59[1,2]:62-65 (1976).
- [19] L.A.Kurakevich and I.V.Stefanyuk, "One-coat fluorine-free enamels with a decreased cobalt oxide content", Glass and Ceramics.58[5,6]:186-188 (2001).
- [20] D.Fu and V.J.Grebe, "Cobalt free, dual purpose porcelain enamel glass", U.S.Patent NO:5,512,521.
- [21] S.Datta, "Studies on broad spectrum corrosion resistant oxide coatings", Mater.Sci.Bull24[6]:569-577(2001).
- [22] D.G.Moore and M.A.Mason, "Investigation of gas evolved during firing of vitreous coatings on steels", NACA REPORT 2865, 1954.
- [23] X.Yang, A.Jha, R.Brydson and R.C.Chocrane, "The effect of nickel oxide precoat on the gas bubble structures and fish-scaling resistance in vitreous enamels", Material science and engineering A296(2003)1-8.
- [24] X.Yang, A.Jha, R.Brydson and R.C.Chocrane, "An analysis of the microstructure and interfacial chemistry of steel - enamel interface", Thin Solid Films. 443[1,2]: 33-45(2003).
- [25] Richard A. Eppler, "Resistance of porcelain enamels to attack by aqueous media: III, Mechanism of the corrosion of water - tank enamels", Am.Ceram.Soc.Bull.60[6]: 618-622(1981)
- [26] Amy B.Jedlicka, Alexis G.Clare. "Chemical Durability of commercial silicate glasses", J.Noncryst.Solids, 281(2001) 6-24.
- [27]. Christopher W.Sinton, William C.Lacourse. "Experimental survey of chemical durability of commercial Soda-lime-silicate glasses", Mat.Res.Bull, 36 (2001) 2471-2479.
- [28]. M.B.Volf, "Chemical approach to glass", Elsevier, 1984.
- [2] R.H.Doremus, "Glass Science", John Wiley & Sons Inc, 1994.
- [3] Andrew I.Andrew, "Porcelain Enamels", (Champaign, IL: Garrard Press, 1961).
- [4] K.A.Maskall and D.White, "Vitreous Enamelling", (Oxford: Pregamon Press, 1986).
- [5] V.Gottardi, Ed, "The Chemical Durability of Glass", A Bibliographic Review, Int.Common.on Glass, 1972.
- [6] A.M.Filbert and M.L.Hair, "Advances in Corrosion science and Thechnology", M.G.Fontana and R.W.Stachle, Eds., Plenum Press, New York, 1976, p.1.
- [7] R.H.Doremus, "Chemical durability of glass", in Treatise on materials Science and Technology, Vol.17, M.Tomozawa and R.H.Doremus, Eds, Academic Press, Sandiego, CA, 1979, p.41.
- [8] R.H.Doremus, Y.Mehrotra, "Reaction of water with glass: influence of a transformed surface layer", J.Mat.Sci, 18(1983)612-622
- [9] D.E.Clark and E.C.Ethridge, "Corrosion of glass enamels", J.Am.Ceram.Soc.Bull. 60[6]:647-649(1981).
- [10] John C.vickerman, "Surface analysis - The principle techniques", John Wiley & Sons Inc, 1997.
- [۱۱] "شیمی تجزیه پیشرفته"، نویسنده: دکتر محمد ادریسی، ۱۳۸۱، انتشارات امید مجد.
- [۱۲] "نگرشی بر طیف‌سنجی"، ترجمه: دکتر برهمن موثق، ۱۳۶۵، انتشارات علمی وفنی
- [13] "Mechanical and physical properties of porcelain enamels", Bulletin P-502, Porcelain Enamel Institute, Inc., Washington, D.C, 2003.
- [14] Vitreous and porcelain enamels - determination of resistance to condensing hydrochloric acid vapour, International Standard ISO 2743, 1992.
- [15] Richard A.Eppler, R.L.Hyde and H.F.Smalley, "Resistance of porcelain enamels to attack by aqueous media: I, tests for enamel resistance and experimental results obtained", Am.Ceram.Soc.Bull.56[12]:1068-1070(1997).

[30] Takashi Uchino, Tetsuo Sakka, Koukichi Hotta, Matae Iwasaki, "Attenuated total reflectance fourier-transform infrared spectra of a hydrated sodium silicate glass", J. Am. ceram. soc, 72[11]2173-75(1989).

[29] J. J. Mazer, J. V. Walther, "Dissolution kinetics of silica glass as a function of pH between 40 and 85°C", J. Noncryst. Solids, 170(1994)32-45.