



## بررسی اثر $\text{Li}_2\text{Co}_5\text{O}_{10}$ به عنوان افزودنی آسیاب بر چسبندگی میناهای روی فولاد A283 (C) مورد استفاده در لوله‌ها و مخازن نفتی

مانانوروزپور<sup>۱</sup>، سعید باغشاهی<sup>۲\*</sup>، مرتضی تمیزی فر<sup>۳</sup>، ابوالقاسم دولتی<sup>۴</sup>

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۱۵-۷۷۵

۲- استادیار، گروه مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی<sup>(۶)</sup>، قزوین، ایران، صندوق پستی: ۲۸۸

۳- دانشیار، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۸۴۶-۱۳۱۱۴

۴- دانشیار، دانشکده علم و مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۶۳۹

تاریخ دریافت: ۱۳۸۶/۱۰/۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۷/۸/۲۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۷/۹/۳۰

### چکیده

در این تحقیق، ترکیب  $\text{Li}_2\text{Co}_5\text{O}_{10}$  توسط یک واکنش محلول جامد و با کنترل دما و زمان جوانه‌زنی ساخته شد. با افزودن این ماده در آسیاب چسبندگی مینا تا حد زیادی افزایش یافت. تأثیر این افزودنی با بررسی ترکیب شیمیایی و ریزساختاری فصل مشترک مینا- فولاد توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی مطالعه شد. به علاوه توزیع عناصر کبالت، آهن و سیلیسیم توسط آنالیز عنصری نقطه‌ای و خطی بررسی گردید. نتایج نشان داد که این پودر می‌تواند ترکیب و ریزساختار فصل مشترک را تغییر و چسبندگی مینا به فلز را افزایش دهد. میزان چسبندگی با آزمون استاندارد ASTM B916 بررسی و مشاهده شد که با افزودن ۱.۸ %wt از این ترکیب چسبندگی مناسب به دست آمد.

واژه‌های کلیدی:  $\text{Li}_2\text{Co}_5\text{O}_{10}$  افزودنی آسیاب، چسبندگی مینا، ریزساختار، فولاد A283 (C)

## Investigating the Influence of $\text{Li}_2\text{Co}_5\text{O}_{10}$ as Mill Addition on Adherence of Enamels for Steel A283 (C) used in Oil Pipes and Containers

M. Nourouzpour<sup>1</sup>, S. Baghshahi<sup>2\*</sup>, M. Tamizifar<sup>3</sup>, A. Dowlati<sup>4</sup>

<sup>1</sup> School of Materials, Islamic Azad University, Science and Research Branch, P.O.Box: 14515/775, Tehran, Iran.

<sup>2</sup> Materials Dept., Faculty of Engineering, Imam Khomeini International University, P.O.Box: 288, Qazvin, Iran.

<sup>3</sup> School of Materials and Metallurgy, Iran University of Science and Technology, P.O.Box: 16846/13114, Tehran, Iran.

<sup>4</sup> School of Materials Science and Engineering, P.O. Box: 11365/8639, Tehran, Iran.

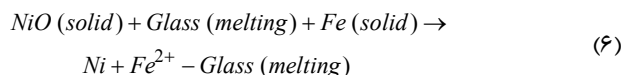
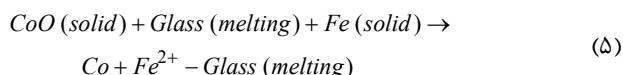
### Abstract

In this paper,  $\text{Li}_2\text{Co}_5\text{O}_{10}$  was synthesized by a solid reaction and controlling nucleation and crystal growth time. The enamels adherence greatly increased by adding this powder as mill addition. The influence of this additive was studied by investigating chemical composition and microstructure of enamel-steel interface by using scanning electron microscopic (SEM). The distribution of Co, Fe and Si was also studied by point and line scan analysis. The results revealed that the superfine powder can change the composition and microstructure of the interface and promote the adherence of enamel to steel. Adherence of samples was examined by standard test method ASTM B916 and the optimum amount of the additive was observed to be 1.8 %wt. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 151-158. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

**Key words:**  $\text{Li}_2\text{Co}_5\text{O}_{10}$ , Mill addition, Enamel adherence, Microstructure, Steel A283 (C).

## ۱- مقدمه

انجام واکنش‌های بالا توسط کبالت و نیکل و به هم ریختگی ساختار بلوری آهن و تشکیل رسوب‌های فلزی کبالت و نیکل در فصل مشترک، در فاز جامد- مایع صورت می‌گیرد. بنابراین، فعال‌سازی واکنش بالاست و به سرعت پیش می‌رود. اما در صورتی که این عناصر به عنوان افزودنی آسیاب به کار روند واکنش‌های فوق به صورت زیر تغییر می‌یابند:



در این حالت واکنش بین کبالت و نیکل با آهن در فاز جامد رخ می‌دهد و سرعت واکنش کم است، که با توجه به کوتاه بودن زمان پخت واکنش‌ها کامل نمی‌شوند. اکسید لیتیم یک اکسید قلیایی فعال است که در صورت ترکیب با اکسید کبالت یا نیکل، می‌تواند فعال‌سازی واکنش‌های فوق را به میزان زیادی افزایش دهد و از این طریق سبب بهبود چسبندگی شود [۱].

در صورتی که مینا به صورت تک لایه اعمال شود لازم است یک مرحله به مراحل آماده‌سازی فولاد پایه با عنوان "حمام نیکل" اضافه شود که طبق واکنش یک لایه نیکل فلزی بر سطح فولاد ایجاد می‌کند [۲-۴]:



پوشش نیکل موجود در سطح ورق‌ها سبب بهبود پیوند بین مینا و فلز می‌گردد و خروج گازها را از سیستم تسریع می‌کند. علاوه بر آن حساسیت سیستم را نسبت به بروز عیوبی مانند پریدگی‌های فلس مانند کاهش می‌دهد. مکانیسم واقعی جلوگیری از ایجاد عیب پولک‌ماهی به علت حضور یک لایه پوشش نیکل به درستی مشخص نیست. بررسی‌های انجام شده در این راستا نشان دهنده این مطلب است که قابلیت انحلال گاز هیدروژن در فولاد به دلیل انجام معکوس استتاله  $\gamma\text{Fe} \rightarrow \alpha\text{Fe}$  تغییر می‌کند. در دمای بالاتر از  $730^\circ\text{C}$  فاز آستنیت و در زیر این دما فاز فریت پایدار است. گاز هیدروژن در طی بالا رفتن دمای پخت بویژه بین  $850^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$  در فاز آستنیت حل می‌شود و حین سرد شدن فولاد به علت کاهش حلالیتش در فاز فریت به طرف فصل مشترک مینا و فولاد نفوذ می‌کند و سبب ایجاد عیب پولک‌ماهی می‌شود. نیکل معکوس استتاله فوق را حتی در دمای پایین ترغیب می‌کند. از طرف دیگر نشان داده شده است که نیکل ظرفیت فولاد را در نگهداری هیدروژن در ساختار بلوری‌اش افزایش و سرعت نفوذ هیدروژن از فولاد به سمت فصل مشترک را کاهش می‌دهد.

چسبندگی لعاب‌های روی فلز (میناها) یکی از مهم‌ترین خصوصیات تعیین کننده کیفیت نهایی این پوشش‌ها است. تحقیقات زیادی در زمینه بررسی مکانیسم‌ها و روش‌های بهبود چسبندگی انجام شده است. در این راستا تاثیر افزودنی‌هایی مانند اکسید کبالت و اکسید نیکل به عنوان اکسیدهای چسبنده داخل ترکیب فریت شناخته شده است که طی یک سری واکنش شیمیایی حین پخت، سبب بهبود چسبندگی از طریق ایجاد یک لایه انتقالی واسط بین مینا و فلز می‌شود که دارای چسبندگی شیمیایی و الکتریکی است.

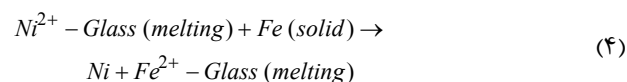
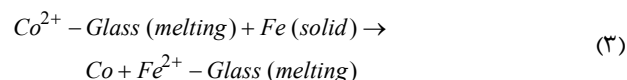
بررسی‌های انجام شده توسط میکروسکوپ الکترونی و تحلیل‌های حرارتی دینامیکی نشان دادند که طی پخت مینا اکسیدهای چسبنده مانند NiO و CoO ساختار بلوری آهن را به هم زده و طی واکنش‌های اکسیداسیون- احیاء با آن آلیاژ تشکیل می‌دهند و سبب افزایش نفوذ لایه مینا در سطح فولاد می‌شوند. لایه انتقالی شکل گرفته بین آهن و مینا (یا همان لایه حاصل از نفوذ متقابل) در اثر این واکنش‌ها عامل اصلی چسبندگی بین مینا و فلز است [۳-۱].

این لایه انتقالی باید دارای پیوستگی شیمیایی و الکتریکی باشد. در طی پخت، آهن بدنه در فصل مشترک اکسید می‌شود و هنگامی که شیشه ذوب می‌شود به این فاز اکسیدی حمله می‌کند و آن را در خود حل می‌کند. در اثر حضور اکسیدهای شیشه‌سازی مانند  $\text{SiO}_2$  و  $\text{B}_2\text{O}_3$  این حلالیت افزایش می‌یابد و یک فاز سیلیکاتی از آهن بین پوشش و فلز تشکیل می‌شود و اتصال شیمیایی حداکثر می‌گردد. چون برخی از افزودنی‌های مینا مانند NiO و CoO به سهولت احیاء می‌شوند، اکسیژن لازم برای FeO را به راحتی فراهم می‌کنند و واکنش‌های زیر را تسریع می‌نمایند. با استفاده از نسبت به دست آمده توسط EDS<sup>۱</sup> می‌توان حدس زد که فاز سیلیکاتی تشکیل شده فایالیت ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) است و عامل اصلی اتصال مینا به فولاد می‌باشد [۵-۲].



این دو اکسید معمولاً به فرمول فریت اضافه می‌شوند اما در برخی مراجع ادعا شده است که می‌توان آن‌ها را به فرمول سوسپانسیون اضافه نمود و نتایج مشابهی را مشاهده کرد.

در حضور اکسید کبالت و نیکل در ترکیب فریت مینا طی پخت واکنش‌های زیر صورت می‌گیرد:



1- Energy dispersive spectroscopy

۹۸/۲٪، خلوص  $\text{CaF}_2$  ۹۵٪ و خلوص  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  بیش از ۹۵٪ بود. دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی پویشی، پراش اشعه ایکس، آسیاب ماهواره‌ای و کوره در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند.

## ۲-۲- روش کار

مواد اولیه نیترات کبالت آبدار ( $\text{CoNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) و کربنات لیتیم ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) با نسبت وزنی ۹۶ به ۴ مخلوط و تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. ابتدا به مدت ۱ ساعت در  $100^\circ\text{C}$  قرار داده شد، سپس دما تا  $288^\circ\text{C}$  بالا برده شده و به مدت ۳ ساعت در این دما نگهداری شد و در نهایت دما تا  $560^\circ\text{C}$  بالا رفته و به مدت ۳ ساعت نیز در این دما نگهداری شد. در خاتمه از کوره بیرون آورده شد و تا دمای محیط سرد شد. به این ترتیب پودر بلوری  $\text{Li}_2\text{Co}_5\text{O}_{10}$  با اندازه دانه  $1\ \mu\text{m}$  ایجاد شد.

فریت ساخته شده در این تحقیق حاوی هیچگونه اکسید چسبنده‌ای در ترکیب خود نبود و ترکیب آن بر حسب درصد وزنی در جدول ۱ ارائه شده است.

فریت بر اساس فناوری رایج ساخت فریت‌های شیشه‌ای تهیه شد. ابتدا مواد اولیه تأمین کننده اکسیدهای حاضر بر اساس جدول فوق با یکدیگر مخلوط شد و در  $1100^\circ\text{C}$  ذوب شد و سپس در داخل آب سرد ریخته شد و فریت شیشه‌ای بی‌نگی حاصل شد. سپس فریت به دست آمده به مدت ۲٫۵ ساعت در آسیاب ماهواره‌ای با سرعت  $250\ \text{rpm}$  آسیاب شد تا اندازه دانه به دست آمده از مش ۲۰۰ عبور کند. پس از ساخت فریت، جهت تهیه دوغاب طبق جدول ۲ عمل شد و افزودنی ساخته شده در سه مقدار وزنی اضافه شد و سوسپانسیون جهت یکنواخت‌سازی به مدت ۱۲ دقیقه با سرعت  $100\ \text{rpm}$  آسیاب و مجدداً از مش ۲۰۰ عبور داده شد.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی فریت مورد استفاده در تحقیق [۱].

ترکیبات اولیه مورد استفاده	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{F}_2$
%Wt	۴۸٫۷۶	۶٫۵	۱۶	۵	۱۵٫۸۹	۴٫۶۷	۴٫۶۲

جدول ۲: ترکیب سوسپانسیون مینا اعمال شده بر روی قطعات.

%Wt	فریت	کائولن	بوراکس	نیتريت سدیم	$\text{Li}_2\text{Co}_5\text{O}_{10}$	آب
شماره ۱	۱۰۰	۶	۰٫۴	۰٫۳	۰٫۶	۴۵-۵۵
شماره ۲	۱۰۰	۶	۰٫۴	۰٫۳	۱٫۲	۴۵-۵۵
شماره ۳	۱۰۰	۶	۰٫۴	۰٫۳	۱٫۸	۴۵-۵۵

میزان دقیق آب اضافه شده براساس چگالی دوغاب  $1,7\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  به دست آمد [۹-۱۱].

برخی محققین این کاهش عیب پولک‌ماهی را به انرژی فعال‌سازی شیمیایی نیکل ربط داده‌اند و اظهار کرده‌اند که انرژی فعال‌سازی شیمیایی نیکل سبب می‌گردد هیدروژن مولکولی سوق یافته به سمت فولاد قبل از انحلال در فولاد، شکسته شود و به هیدروژن اتمی تبدیل گردد.



در حضور پوشش فلزی نیکل در فصل مشترک، رسوب آهن بیش‌تر از نمونه‌های عاری از پوشش نیکل است. حضور نیکل و آهن در فصل مشترک نمونه‌های دارای پوشش نیکل، نشان‌دهنده تشکیل فاز فلزی غنی از Fe-Ni است [۶،۷]. تحقیقات نشان دادند که این فاز فلزی تشکیل شده اسپینل  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  است. در واقع در زیر دمای  $540^\circ\text{C}$ ، حین افزایش دمای پخت  $\text{Ni}^{2+}$  مکان‌های تتراهدرال را در اسپینل نرمال  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و اسپینل معکوس  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  اشغال کرده و  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  تشکیل می‌شود. این فاز بین فلزی نیز به بهبود چسبندگی مینا به فلز کمک می‌کند [۷،۸].

در این تحقیق، برای اولین مرتبه تاثیر  $\text{Li}_2\text{Co}_5\text{O}_{10}$  بر روی مقاومت خوردگی لوله‌های فولادی توسط آب ترش که توسط لعاب‌های روی فلز پوشش داده می‌شوند مورد بررسی قرار می‌گیرد. با توجه به نفت‌خیز بودن کشور ما و هزینه‌های ناشی از خوردگی، اهمیت این تحقیق می‌تواند زیاد باشد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و وسایل

بیش‌تر مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق از خلوص بیش از ۹۹٪ (عمدتاً مرک) برخوردار بودند، اما خلوص کربنات کلسیم

اثر ضربه بررسی می‌شود. بر اساس این آزمون، کلاس چسبندگی به ۶ گروه مختلف (کلاس ۰ تا کلاس ۵) تقسیم می‌شود. کلاس ۵ بالاترین چسبندگی را دارد، یعنی بیش از ۸۰٪ مینا در سطح اثر ضربه باقی می‌ماند و کلاس صفر دارای بدترین چسبندگی است و تقریباً مینا به طور کامل کنار رفته و فلز زیرین کاملاً نمایان می‌شود.

نمونه‌های ساخته شده در این بخش به ابعاد  $5 \times 5 \times 5$  mm بریده شد و سطح مقطع فولاد توسط کاغذ سنباده SiC ساییده و در نهایت پولیش شد تا سطحی صیقلی و آینه‌ای حاصل شود. ساختار فصل مشترک مینا-فلز توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی ساخت شرکت Jeol ژاپن به کمک الکترون‌های برگشتی بررسی شد و تحلیل عنصری نقطه‌ای و خطی آن به ترتیب توسط EDS به دست آمد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ترکیب و مورفولوژی پودر بلوری ساخته شده

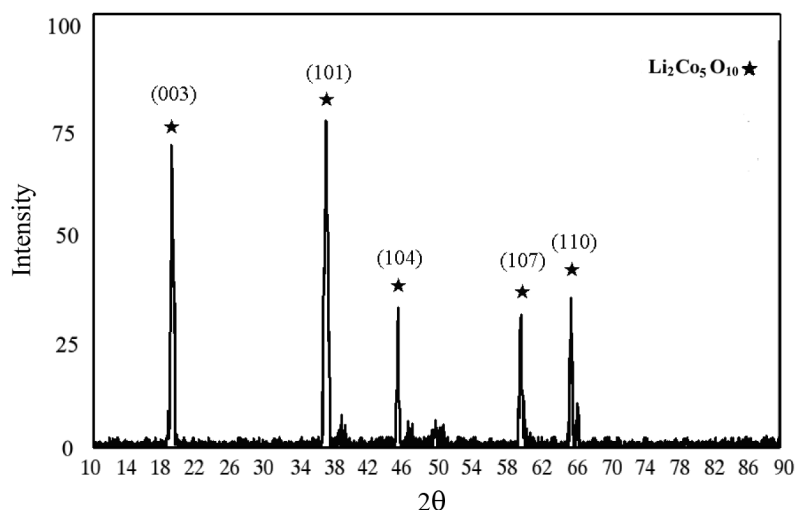
ترکیب ساخته شده توسط پراش اشعه ایکس (XRD) بررسی شد که نتایج آن در شکل ۱ ارائه شده است. استوکیومتری اصلی ترکیب به دست آمده  $\text{Li}_{0.4}\text{CoO}_2$  و ساختار بلوری آن رومبوهدرال بود. تعدادی پیک کوچک نیز در الگو مشاهده می‌شود که تشخیص آنها به درستی میسر نبود، اما احتمالاً مربوط به مواد اولیه واکنش نکرده یعنی اکسیدهای کبالت و لیتیم هستند. تصویر میکروسکوپ الکترونی آن نیز در شکل ۲ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که این پودر از آگلومرهایی در ابعاد میکرونی تشکیل شده است.

فولاد پایه مورد استفاده در تحقیق حاضر (A283 (C) بود که حاوی ۰٫۱۷ درصد وزنی کربن است. نمونه‌های فولادی بریده شده دارای ابعاد  $6 \times 100 \times 100$  mm بودند که ابتدا در محلول سیلیکات سدیم  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$  ۵٪ در  $90^\circ\text{C}$  به مدت ۲۰ دقیقه چربی‌زدایی و سپس در آب گرم  $60^\circ\text{C}$  به مدت ۵ دقیقه و در نهایت در آب معمولی به مدت ۲ دقیقه شستشو شدند. آنگاه با توجه به مرجع [۱] اسیدشویی توسط اسید سولفوریک ۷٪ در  $70^\circ\text{C}$  به مدت ۱۰ دقیقه و شستشو در آب معمولی به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد.

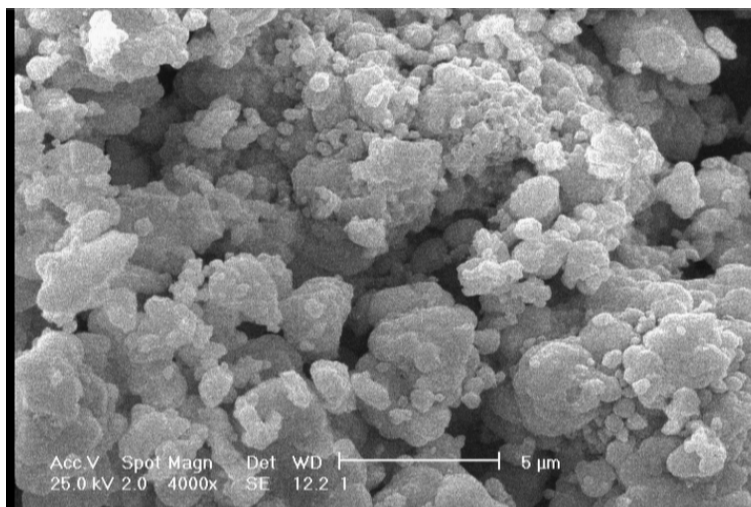
سپس اعمال پوشش نیکل در حمام نیکل، حاوی محلول  $8 \text{ g/L}$  سولفات نیکل  $\text{NiSO}_4$  در  $70^\circ\text{C}$  به مدت ۱۰ دقیقه و شستشو در آب معمولی به مدت ۲ دقیقه انجام شد. این مرحله به علت تک پوشش بودن سیستم اعمالی است. به علت میزان کربن موجود در فولاد، حساسیت به عیب پولک‌ماهی افزایش می‌یابد و با انجام این مرحله مقاومت سطح مقطع مینا در برابر عیب پولک‌ماهی بالا می‌رود و از بروز آن جلوگیری به عمل می‌آید.

عملیات خنثی‌سازی در محلولی از مخلوط  $1,2 \text{ g/L}$  کربنات سدیم و  $0,4 \text{ g/L}$  بوراکس، در  $70^\circ\text{C}$  به مدت ۵ دقیقه انجام شد. پس از خشک شدن سطح فولاد، سوسپانسیون تهیه شده در بخش قبلی بر روی قطعات فولاد اعمال شد و نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در خشک‌کن در  $110^\circ\text{C}$  قرار داده شدند. در نهایت نمونه‌ها در  $850^\circ\text{C}$  به مدت ۱۰ دقیقه پخته شدند.

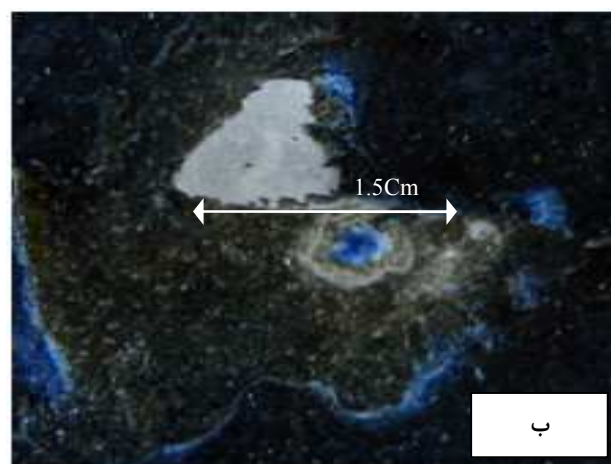
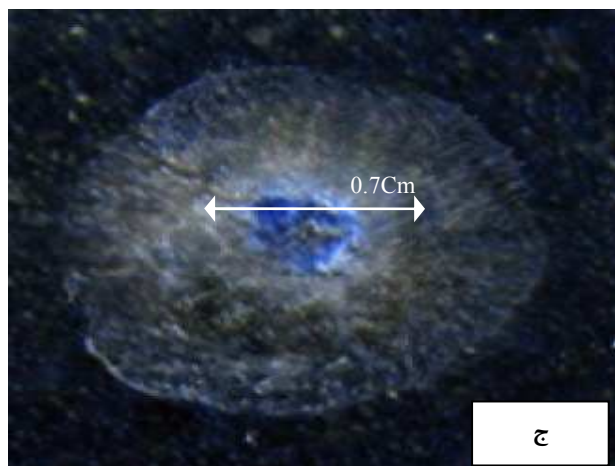
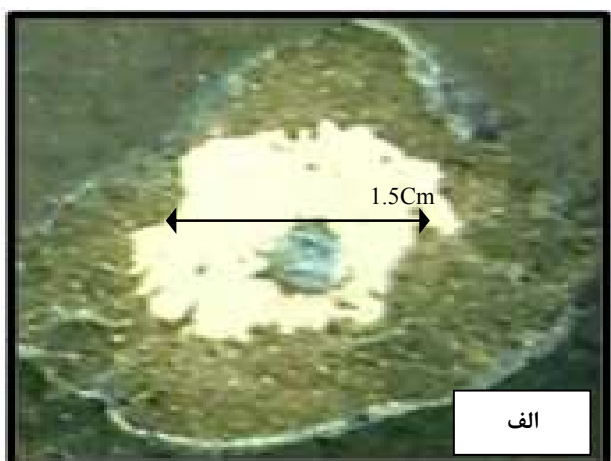
آزمون چسبندگی بر اساس استاندارد ASTM B916 انجام شد. در این آزمون وزنه‌ای گلوله‌ای از جنس فولاد با انرژی ضربه‌ای معادل  $J$  ۹٫۰۳ از ارتفاع ۱ متری به سطح مینا برخورد می‌کند و سپس سطح



شکل ۱: الگوی XRD مربوط به پودر بلوری  $\text{Li}_2\text{Co}_5\text{O}_{10}$



شکل ۲: مورفولوژی پودر بلوری  $\text{Li}_2\text{Co}_5\text{O}_{10}$  (الکترون‌های ثانویه).



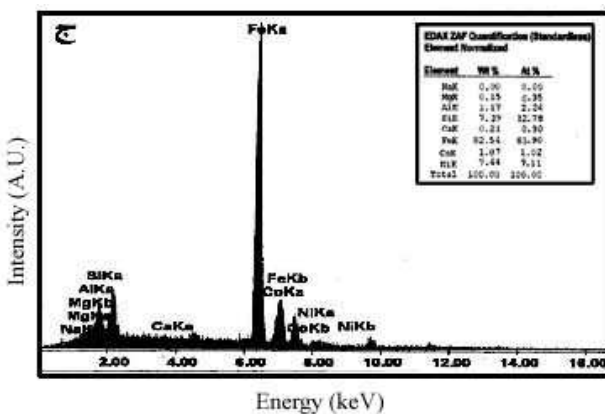
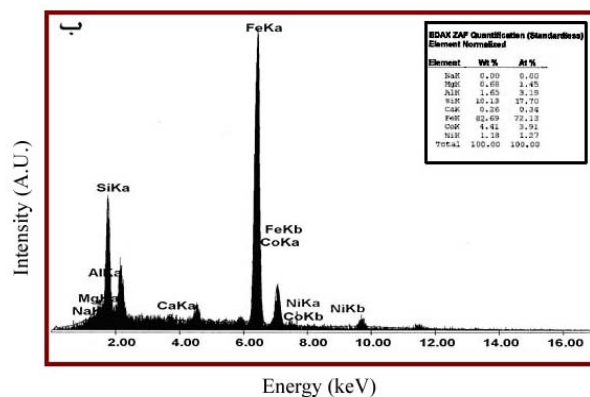
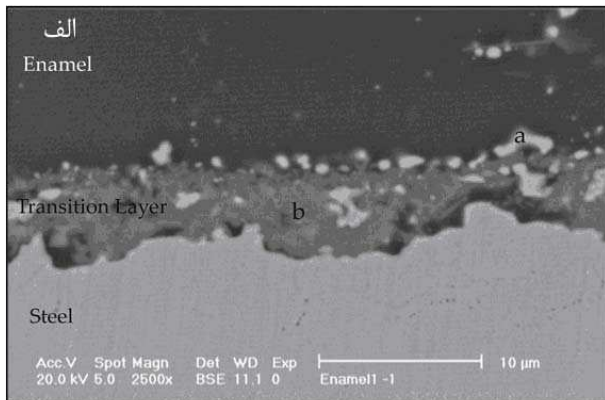
۲-۲- بررسی چسبندگی مینا - فلز

با توجه به شکل‌های ۲ و ۳ می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش میزان  $\text{Li}_2\text{Co}_5\text{O}_{10}$  چسبندگی مینا به فلز افزایش یافته است. نتایج نشان می‌دهند که نمونه شماره ۱ (شکل ۳-الف) حاوی ۰٫۶٪ وزنی  $\text{Li}_2\text{Co}_5\text{O}_{10}$  در کلاس چسبندگی ۱ قرار دارد. چون تقریباً ۱۰٪ مینا در سطح اثر ضربه باقی مانده است. در نمونه شماره ۲ (شکل ۳-ب) حاوی ۱٫۲٪ وزنی  $\text{Li}_2\text{Co}_5\text{O}_{10}$  حدود ۵۰ الی ۶۰٪ مینا در سطح اثر ضربه باقی مانده است که در کلاس ۳ یعنی چسبندگی خوب قرار می‌گیرد و در نمونه شماره ۳ (شکل ۳-ج) حاوی ۱٫۸٪ وزنی  $\text{Li}_2\text{Co}_5\text{O}_{10}$  بیشتر از ۸۰٪ مینا در سطح اثر ضربه باقی مانده است که در نتیجه در کلاس چسبندگی ۵ یعنی چسبندگی عالی قرار می‌گیرد.

شکل ۳: تصویر سطح اثر ضربه نمونه‌های مختلف حاوی مقادیر مختلف  $\text{Li}_2\text{Co}_5\text{O}_{10}$  اضافه شده به سوسپانسیون، (الف) ۰٫۶٪ وزنی، (ب) ۱٫۲٪ وزنی، (ج) ۱٫۸٪ وزنی افزودنی.



لازم به یادآوری است که نقاط اتصال تشکیل شده، هم عکس‌العمل با فولاد پایه، فایالیت هستند و افزایش چگالی آن مستلزم تشکیل اکسید آهن است که این اکسید در حضور اکسید کبالت سریع‌تر و در دماهای کم‌تر تشکیل می‌شود و فرصت زیادی برای حلالیت در شیشه و تشکیل فایالیت را دارد. با افزایش میزان کبالت نیز میزان اکسید کبالت تشکیل شده بیشتر خواهد بود



شکل ۴: فصل مشترک مینا- فلز نمونه شماره ۳، (الف) ریزساختار فصل مشترک مینا- فلز، (ب) تحلیل عنصری منطقه (a)، (ج) تحلیل عنصری منطقه (b).

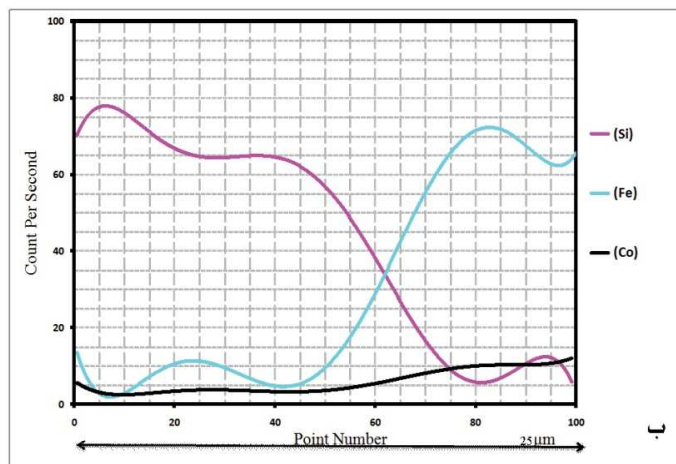
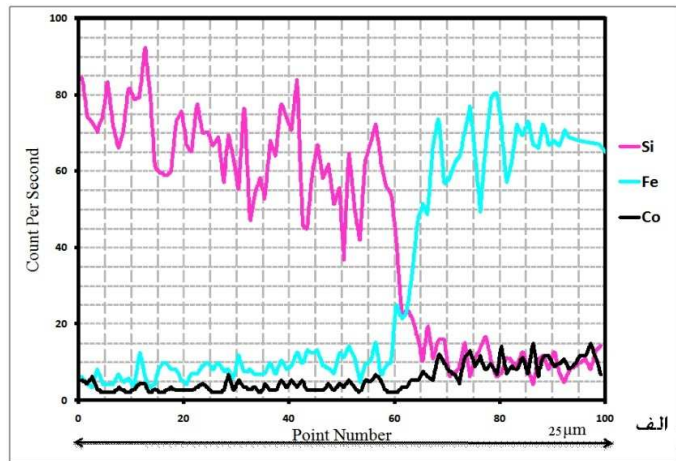
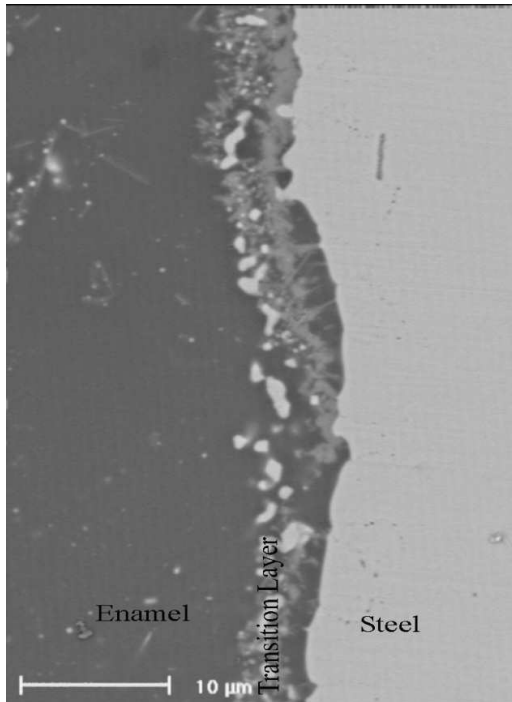
### ۳-۳- بررسی ریزساختار و تحلیل عنصری و توزیع عناصر فصل مشترک مینا - فلز

فاز فایالیت به تنهایی به علت نزدیک بودن عدد اتمی آن به فولاد عکس‌العملی مشابه با فولاد پایه دارد [۹-۵]. در شکل ۴ فصل مشترک مینا- فلز و تحلیل عنصری مناطق شناسایی شده در نمونه شماره ۳ مشهود است. با بررسی آنالیز عنصری انجام شده در فصل مشترک و با توجه به نسبت عناصر و نیز مقایسه با نتایج محققین مختلف حضور فاز فایالیت و لایه انتقالی تشکیل شده که مخلوطی از فایالیت و اکسید آهن است کاملاً مشخص است.

با مطالعه تحلیل عنصری نقاط a و b در شکل ۴- الف حضور بارز عناصر Fe و Si و Ni تایید می‌شود (شکل ۴- ب و ج). با توجه به این که تنها ترکیب واسط آهن و سیلیسیم که در اینجا قابل تشکیل است فایالیت می‌باشد [۹-۵]. با در نظر گرفتن نسبت عناصر آهن و سیلیسیم احتمال تشکیل فاز فایالیت به طور غیرمستقیم تأیید می‌شود. البته حضور نیکل نیز نشان دهنده وجود ترکیبی از فریت آهن- نیکل است. از منطقه a در بیشتر مراجع، با نام جزایر فلزی غنی از Fe-S یاد شده است. ایجاد فاز فایالیت توسط نوعی واکنش شیمیایی صورت می‌گیرد. با توجه به نسبت این عناصر می‌توان دریافت که مخلوطی نایکنواخت از فایالیت و اکسید آهن تشکیل شده است که واقع باعث بهبود چسبندگی مینا به فلز می‌شود [۹-۵، ۷].

منطقه b مخلوطی نایکنواخت از فایالیت، اکسید آهن و اسپینل ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) است. فاز جدید تشکیل شده نیز به علت پیوستگی شیمیایی که در فصل مشترک ایجاد می‌کند و یک فاز بین فلزی است، یک فاز چسبنده است و در برخی مراجع نیز جزایر فلزی غنی از Fe-Ni نامگذاری شده است. نکته قابل ارائه مهم دیگری که وجود دارد عدم حضور عیب پولک‌ماهی در فصل مشترک است که نتیجه اعمال پوشش نیکل در مرحله "حمام نیکل" است [۹-۶]. یکی از نکات بارز این تحقیق همین نکته است، زیرا در فولادهای با درصد کربن بالا مانند فولاد مورد استفاده در این تحقیق همواره بروز این عیب گزارش می‌شود.

با مطالعه نحوه توزیع و شیب غلظتی عناصر سیلیسیم، آهن و کبالت در فصل مشترک که در شکل ۵ ارائه شده است، صحت اثر مثبت کبالت بر تشکیل فاز فایالیت و چسبندگی مینا به فلز تأیید می‌شود. بر اساس منحنی‌های ارائه شده مهاجرت کبالت به سمت فولاد وجود دارد، در واقع یون‌های کبالت طی واکنش‌های صورت گرفته حین پخت مکان‌های اتمی آهن را اشغال می‌کنند و به سمت فولاد نفوذ می‌کنند. یون‌های آهن نیز مسیری عکس طی کرده و وارد فصل مشترک می‌شوند تا با فاز سیلیکاتی پیوند برقرار کنند و فایالیت تشکیل شود. مهاجرت کبالت به سمت فولاد و مهاجرت آهن به سمت مینا که در شکل ۵ مشاهده می‌شود مبین انجام واکنش‌های ارائه شده و تشکیل لایه انتقالی چسبنده است [۵].



شکل ۵: بررسی توزیع عناصر و شیب غلظتی سیلیسیم، آهن و کبالت در فصل مشترک مینا- فلز به روش خطی (الف) نمودار توزیع عناصر، (ب) نمودار شیب غلظتی.

وزنی افزودنی  $\text{Li}_2\text{CO}_5\text{O}_{10}$  باعث چسبندگی کلاس ۵ (یعنی عالی) شد. با اعمال پوشش نیکل فلزی در مرحله حمام نیکل از بروز پدیده پولک‌ماهی در سیستم مینا تک‌لایه جلوگیری به عمل آمده است. حضور فازهای فایالیت و فریت آهن نیکل که از عوامل چسبندگی هستند، در فصل مشترک مینا- فلز کاملاً مشهود است. پودر بلوری میکرونی  $\text{Li}_2\text{CO}_5\text{O}_{10}$  ساختار بلوری آهن در فصل مشترک را بر هم زد و با نفوذ کبالت به سمت فولاد و نفوذ آهن در جهت عکس آن، واکنش‌های تشکیل فاز فایالیت و اکسید آهن انجام شد و لایه انتقالی که عامل چسبندگی مینا- فلز است ایجاد شد. به این ترتیب با افزودن ترکیب ساخته شده به سوسپانسیون چسبندگی مینا بهبود یافت.

و بنابراین فاز فایالیت تشکیل شده افزایش می‌یابد [۹-۵]. البته لازم به یادآوری است که اگر سرعت تولید اکسید آهن بیش‌تر از انحلال آن در شیشه باشد نیز سبب کاهش چسبندگی می‌شود [۹]. در واقع براساس نتایج آزمون چسبندگی میزان افزوده شده به نظر مناسب است و در صورت افزودن بیشتر، این احتمال وجود دارد که سرعت تولید اکسید آهن از سرعت انحلال آن در فاز شیشه بیشتر باشد، اما برای اطمینان بیشتر باید درصدهای بالاتر مورد بررسی قرار گیرد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

تأثیر افزودنی  $\text{Li}_2\text{CO}_5\text{O}_{10}$  به عنوان افزودنی آسیاب بر روی مینا روی فولاد مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که افزودن ۱,۸ درصد

## ۵- مراجع

1. J. Weuzhog, W. Ying, D. Qi, Influence of the superfine crystal of  $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$  as mill addition on enamel adherence. *Mater. Lett.* 58(2004), 1611-1615.
2. R. A. Eppler, D. R. Eppler, Glazes and enamels, Commercial glasses, Ch. 6. *American Ceramic Society.* (1986), 223-225.
3. Porcelain Enamel Institute, Porcelain Enameling. *ASM handbook*, ASM International Handbook Committee, 10<sup>th</sup> Edition, 5(1994), 102-105.
4. R. A. Eppler, Glazes and enamels. *Engineering materials handbook*. ASM International Handbook Committee, 10<sup>th</sup> Edition, 4(1994), 56-58.
5. L. Samiee, H. Sarpoolaky, A. Mirhabibi, Microstructure and adherence of cobalt containing and cobalt free enamels to low carbon steel. *Mater. Sci. Eng. A.* (2007), 88-95.
6. K. Barcova, M. Mashlan, R. Zbroil, J. Filip, K. Podjuklova, K. Hrabovska, P. Schaaf, Phase composition of steel-enamel interface: Effects of pre-treatment. *Surf. Coat. Technol.* 201(2006), 1836-1844.
7. X. Yang, A. Jha, R. Brydson, R. C. Cochrance, The effect of a nickel precoat on the gas bubble structures and fish-scaling resistance in vitreous enamels. *Mater. Sci. Eng. A.* 366(2006), 254-261.
8. X. Yang, A. Jha, R. Brydson, R. C. Cochrance, An analysis of the microstructure of steel- enamel interface. *Thin Solid Films.* 443(2003), 33-45.
9. S. Fuh - Shang, L. Kuen - Chang, W. Jen-Chyang, Microstructure of porcelain enamel to low carbon steel. *Ceram. Int.* 25(1999), 27-34.