

# بررسی اثر $TiO_2$ بر مقاومت خوردگی میناهای پرسیلانی در محیط آب ترش، یک پژوهش امکان‌سنجی برای کاربرد در لوله‌ها و مخازن نفتی

مانا نوروزپور

تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، دانشکده مواد، صندوق پستی ۴۹۳۳-۱۴۱۵۵

سعید باغشاهی\*

قزوین، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، گروه مواد، صندوق پستی ۱۶۸۱۸-۳۴۱۴۹

مرتضی تمیزی‌فر

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مواد و متالورژی، صندوق پستی ۱۶۷۶۵-۱۶۳

ابوالقاسم دولتی

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد، صندوق پستی ۸۶۳۹-۱۱۳۶۵

**چکیده:** میناها یا لعاب‌های روی فلز به دلیل مقاومت شیمیایی بالا در برابر محیط‌های شیمیایی مهاجم، به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان پوشش بر روی فلزات و آلیاژها به کار می‌روند. مقاومت بالای این نوع پوشش‌ها در برابر محیط‌های به شدت خورنده در pHهای مختلف و دماهای بالا تا  $60^\circ C$  قابل توجه است. در این راستا ترکیب شیمیایی مینا اهمیت زیادی دارد و  $TiO_2$  به عنوان یکی از مهم‌ترین افزودنی‌های فریت برای افزایش مقاومت خوردگی لعاب معرفی شده است. در این پژوهش مقاومت خوردگی مینای حاوی  $TiO_2$  بر اساس استاندارد ISO2742 طی سه دوره زمانی ۲٫۵ ساعته آزموده شد و با مقاومت خوردگی لعاب بدون  $TiO_2$  مقایسه شد. آزمون مقاومت اسیدی لعاب‌ها در محیط آب ترش شبیه‌سازی شده (که یکی از خورنده‌ترین محلول‌هایی است که در فرایند پالایش نفت خام تولید می‌شود و خسارت‌های جبران‌ناپذیری را به صنایع نفت وارد می‌کند) انجام شد. همچنین سطح لعاب‌ها بعد از پایان آزمون مقاومت خوردگی، با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه و آنالیز عنصری سطح نیز توسط EDS مورد بررسی قرار گرفت. در انتها با رسم منحنی‌های نایکوئیست میناها در آب ترش شبیه‌سازی شده که از طیف‌نگاری الکتروشیمیایی امپدانس (EIS) به‌دست آمد، تأثیر افزودن  $TiO_2$  بر افزایش مقاومت خوردگی مینا و در نتیجه افزایش مقاومت خوردگی فولاد تحت پوشش تأیید شد.

**واژه‌های کلیدی:** مقاومت شیمیایی، مقاومت خوردگی، میناهای پرسیلانی،  $TiO_2$ .

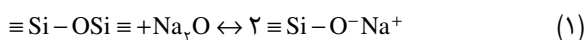
**KEY WORDS:** Chemical resistance, Corrosion resistance, Porcelain enamels,  $TiO_2$ .

+E-mail: baghshahi@ikiu.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

**مقدمه**

تا بازه‌ی دمای ذوب کاهش یابد، اما با افزودن یون‌های قلیایی پل‌های OXO شکسته شده و طبق معادله (۱) پیوندهای اکسیژنی غیر پل‌زن (NBO)<sup>(۱)</sup> تشکیل می‌شوند:



با شکستن پل‌های OXO مقاومت شیمیایی کاهش می‌یابد. اگر میزان قلیایی‌ها در ترکیب شیشه بالا باشد، کانال‌هایی تشکیل می‌شود که تحرک قلیایی‌ها در این کانال‌ها بالاست.

با افزودن برخی یون‌ها مانند یون‌های قلیایی‌خاکی دانسیته اکسیژن‌های پل‌زن افزایش می‌یابد. اگر نسبت مولی این یون‌ها به یون‌های قلیایی ۱ باشد به تقریب یون‌های قلیایی غیر قابل تحرک خواهند شد. به‌عنوان مثال برای یون کلسیم خواهیم داشت:



هر یونی که قادر باشد دانسیته اکسیژن‌های پل‌زن شبکه شیشه را افزایش دهد سبب افزایش مقاومت خوردگی لعاب می‌شود [۶، ۵]. مکانیسم‌های خوردگی میناها بر دو نوع تعویض کاتیونی و حمله هیدروکسیل‌ها تقسیم می‌شود، که در این‌جا به طور خلاصه در مورد آن‌ها بحث می‌شود.

**تعویض کاتیونی**

در این مکانیسم یک یون هیدروژن از محلول خورنده به داخل شبکه شیشه‌ای نفوذ کرده و جایگزین یون‌های قلیایی می‌شود و موجب خارج شدن و فرار آن‌ها از شبکه می‌شود:



با جایگزینی یون‌های  $\text{H}^+$  به جای  $\text{Me}^+$  پوشش سطحی تبدیل به سیلیس بی‌شکل یا ژل سیلیس می‌شود. ویژگی‌های این لایه سطحی با شیشه اولیه تفاوت دارد. این لایه از نفوذ بعدی و در نتیجه از خوردگی جلوگیری می‌کند. این مکانیسم اساس حمله محلول‌های اسیدی و خنثی است [۲-۵].

**حمله هیدروکسیل‌ها**

وجود یون‌های قلیایی در محلول باعث افزایش pH می‌شود تا جایی که شیشه توسط یون‌های هیدروکسیل مورد حمله قرار می‌گیرد. در این حالت پیوندهای Siloxan توسط یون هیدروکسیل گسسته و به عبارت دیگر سبب انحلال لایه سیلیسی می‌شود:

میناها یا لعاب‌های روی فلز<sup>(۱)</sup> نسبت به همه اسیدها به جز فلوریدریک اسید و فسفریک اسید غلیظ مقاومت بالایی از خود نشان می‌دهند [۲، ۱]. مقاومت اسیدی لعاب‌های روی فلز به‌ویژه برای کاربردهای صنعتی مانند مخزن‌های اسید در دمای بالا و برخی کاربردهای خانگی مانند ظروف خوراک‌پزی نیز اهمیت بالایی دارد. سرعت واکنش اسید با لعاب در مراحل اولیه به مراتب بیشتر است. این امر از آنجا ناشی می‌شود که در اثر واکنش با محلول‌های اسیدی فلزات قلیایی و قلیایی خاکی موجود در سطح سیلیکاتی لعاب آزاد می‌شوند. پس از آن میزان این عنصرها در سطح لعاب کم شده و در نتیجه سرعت واکنش کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد مقاومت اسیدی لعاب‌های روی فلز بیشتر از این که به نوع اسید (به جز HF) مرتبط باشد به pH محلول مرتبط است. شایان گفتن است لعاب‌های روی فلز در دمای محیط مقاومت خوردگی بالایی در برابر آب دارند، اما با افزایش دما این مقاومت کاهش می‌یابد. ترکیب لعاب‌های روی فلز ضد آب بسیار شبیه لعاب‌های روی فلز ضد اسید است و با اعمال آن‌ها بر روی مخزن‌های نگه‌داری آب داغ توانسته‌اند عمر پوشش را به یک دوره ۱۰ الی ۲۰ ساله برسانند.

لعاب‌های روی فلز نسبت به محلول‌های قلیایی حساس‌تر هستند، زیرا واکنش لعاب با مواد قلیایی (محلول با pH بیشتر از ۷) در مقایسه با محلول‌های اسیدی به‌طور کامل متفاوت است. در این حالت ساختمان سیلیسی لعاب مورد حمله قرار می‌گیرد و تا حد زیادی تخریب می‌شود به طوری که پس از مدتی به طور کامل در ماده قلیایی حل می‌شود. بنابراین باید از تماس مستقیم لعاب با مواد قلیایی قوی به ویژه در دما و فشار زیاد جلوگیری به عمل آورد [۴، ۳].

مکانیسم خوردگی لعاب به pH محلول خورنده بستگی دارد. برای درک این مکانیسم‌ها باید ساختار شیشه مورد بررسی قرار گیرد. شیشه شبکه‌ای پیوسته با جهت‌گیری اتمی به طور کامل تصادفی دارد که نشان دهنده ساختار بی‌شکل و پیچیده آن است. در شیشه‌های سیلیکاتی واحدهای اصلی این شبکه را چهاروجهی سیلیس تشکیل می‌دهند، که این واحدها با تشکیل پل‌های Siloxan ( $\equiv \text{Si} - \text{OSi} \equiv$ ) به یکدیگر قابل اتصال هستند. سیلیس خالص مقاومت شیمیایی بسیار بالایی دارد، اما دمای ذوب بسیار بالای آن محدوده کاری کمی را برای آن ایجاد می‌کند. در لعاب‌ها به این شبکه خالص افزودنی‌هایی مانند قلیایی‌ها اضافه می‌شود

(۱) Porcelain enamels

(۲) Nonbridging oxygen bonds

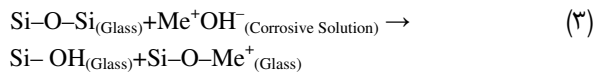
بر اساس این معادله افزودن  $TiO_2$  سبب افزایش ضریب کیفیت و متعاقب آن بهبود مقاومت خوردگی و مقاومت شیمیایی لعاب در محیط‌های خورنده می‌شود.

بر طبق یک فرضیه، محرک فرایند تبادل یونی اختلاف پتانسیل الکتروشیمیایی بین نقاط مختلف باردار و بدون بار سطح شیشه است و گفته شده است که بعد از اولین تماس محلول خورنده با شیشه، سطح شیشه به طور الکتریکی باردار می‌شود [۷]. به همین دلیل در برخی از پژوهش‌های انجام شده، از فناوری‌های الکتروشیمیایی جهت بررسی سرعت خوردگی لعاب‌های روی فلز استفاده شده است. برتری استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی به دست آوردن اطلاعاتی مربوط به رفتار و ماهیت فصل مشترک الکترولیت (محیط خورنده) و الکتروود (ماده تحت خوردگی) است. یکی از بهترین روش‌ها، فناوری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) است. بازه‌ی کاربردی این روش بسیار وسیع است. این بازه شامل تعیین نرخ خوردگی، عمل کرد پوشش‌ها در برابر محیط خورنده، اندازه‌گیری ویژگی‌های دی‌الکتریک پوشش‌ها، بررسی عیب‌های موجود در پوشش‌ها با استفاده از تعیین سرعت خوردگی و غیره باشد [۷، ۵].

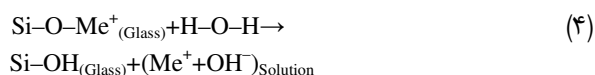
در این پژوهش برای اولین بار بر روی این نوع فولاد که دارای درصد بالایی کربن است لعاب روی فلز اعمال می‌شد. زیرا پژوهش‌گران معتقدند که اعمال لعاب بر روی چنین فولادهایی باعث عیب‌های زیادی مانند عیب پولک‌ماهی می‌شود که خوشبختانه در این پژوهش لعاب‌هایی بدون عیب و با مقاومت خوردگی بالا به دست آمد. با توجه به این که از این فولادها برای ساخت لوله‌ها و مخازن نفتی استفاده می‌شود و کشور ما دارای منابع فراوان نفتی است و آب ترش موجود در نفت مؤثرترین عامل در خوردگی این لوله‌ها و مخزن‌ها است، نتیجه‌های این پژوهش اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد.

### بخش تجربی

میناهایی با فرمولاسیون ارایه شده در جدول ۱ بر روی ورق‌های فولادی (A283(C) که در اندازه‌های  $100 \times 100 \times 5 \text{ mm}^3$  بریده شده بودند، اعمال شدند. این پوشش‌ها به صورت تک لایه بود و دمای پخت مناسب  $870^\circ\text{C}$ ، زمان پخت مناسب ۱۰ دقیقه و ضخامت پوشش‌های پخته شده نیز  $148 \mu\text{m} - 160$  به دست آمد که با ضخامت تعیین شده توسط مراجع برای میناهای تک لایه مطابقت دارد [۸، ۱۰ - ۲]. نمونه‌های لعابی تهیه شده از فریت دارای



در اثر واکنش اکسیژن‌های غیرپل‌زن با مولکول‌های آب و تولید دوباره یون‌های هیدروکسیل طبق واکنش (۴) حمله هیدروکسیل ادامه می‌یابد.



تا زمانی که شیشه در تماس مستقیم با آب قرار نگرفته است، یون‌های قلیایی به مرور با جایگزینی یون‌های هیدروکسیل از غلظت آنها کاسته می‌شود، در این حالت ساختار شبکه شیشه‌ای دست نخورده باقی می‌ماند و تنها تبادل یونی صورت می‌گیرد. اما لایه سطحی شیشه که در تماس مستقیم با آب است، با واکنش پیوندهای اکسیژن مولکول‌های آب، به میزان جزئی هیدراته می‌شود و به این ترتیب شبکه شیشه‌ای کمی بازتر می‌شود و یون‌های محلول در آب با تحرک و سرعت بیش‌تری نسبت به شبکه اصلی در این لایه هیدراته نفوذ می‌کنند. به این ترتیب می‌توان گفت حمله هیدروکسیل بسیار شدیدتر از تعویض کاتیونی است و وابستگی شدیدی به pH محلول دارد [۵ - ۲].

افزودن قلیایی‌های خاکی به جای قلیایی‌ها با نسبت مولی برابر سبب افزایش مقاومت شیمیایی در برابر فرایند تعویض کاتیونی می‌شود. فرایند تعویض یونی به شدت با افزایش میزان قلیایی‌ها در محلول کاهش می‌یابد. به علاوه اکسیدهای دیرگداز مانند  $SiO_2$  اجزایی هستند که سبب افزایش مقاومت شیمیایی می‌شوند. حالایت سیلیس در آب در دمای محیط بسیار پایین است (کمتر از ppm)، زیرا سرعت هیدراتاسیون آن پایین است. افزودن  $TiO_2$  و  $ZrO_2$  نیز باعث افزایش مقاومت شیمیایی شیشه‌ها می‌شود. عملکرد این اکسیدها در افزایش مقاومت اسیدی، کاهش تحرک یون‌ها است. یون‌های  $Ti^{3+}$  و  $Zr^{4+}$  از ورود یون‌های هیدروژن و هیدروکسیل به داخل شبکه و از خروج یون‌های قلیایی جلوگیری می‌کنند [۵].

بر اساس نکات گفته شده برای شیشه‌ها و لعاب‌ها و لعاب‌های فلزی یک ضریب کیفیت (FM) تعیین شده است که نشان دهنده مقاومت شیشه یا لعاب در برابر خوردگی است [۳]:

$$FM = \text{Good}/(\text{Bad})^{1/2} \quad (5)$$

$$\text{Good} = 2Al_2O_3 + SiO_2 + TiO_2 + ZrO_2 + SnO_2$$

$$\text{Bad} = 2(Li_2O + K_2O + Na_2O + B_2O_3 + P_2O_5) + MgO + CaOSrO + BaO + F_2 + ZnO + PbO$$

جدول ۱- ترکیب شیمیایی میناهای مورد استفاده در این پژوهش.

TiO <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	CoO	NiO	MnO <sub>2</sub>	CuO	CaO	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Wt.%
۳/۲۰	۱/۶۳	۲/۲۰	۰/۵	۱/۶۲	۰/۳۹	۳/۳۶	۰/۹۹	۱۴/۳۶	۰/۵۱	۱۴/۹۰	۵۶/۴۴	CTE
-	۱/۶۷	۲/۲۷	۰/۵۱	۱/۶۷	۰/۴۰	۳/۴۷	۱/۰۲	۱۴/۸۳	۰/۵۲	۱۵/۵۰	۵۸/۳۰	FTE

جدول ۲- آنالیز و pH آب ترش شبیه‌سازی شده.

درصد وزنی	ترکیب
۹/۶۲	NaCl
۰/۳۰۵	MgCl <sub>2</sub> (hexahydrate)
۰/۱۸۶	CaCl <sub>2</sub>
۹۸/۸۹	water
۷	pH
Ar یا N <sub>2</sub>	گاز

۹۸/۹۸ درصد وزنی آب مقطر است که قبل از تماس با نمونه ابتدا توسط دمش نیتروژن یا آرگون به مدت زمان معلوم، هوازدایی شد و سپس با افزودن  $1700 \text{ mg.L}^{-1}$  استیک اسید خالص و  $3530 \text{ mg.L}^{-1}$  سدیم سولفید متبلور از H<sub>2</sub>S اشباع شد (این محلول طبق روش ارایه شده در NACE Tech. Commit. Rept. ID182 تهیه شد). ترکیب آب ترش مورد استفاده در جدول ۳ ارایه شده است. پس از آن سطح نمونه‌های حاوی TiO<sub>2</sub> و بدون TiO<sub>2</sub> توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مقایسه شدند و آنالیز عنصری مناطق موجود توسط EDS مطالعه شدند.

در پایان با استفاده از تکنیک الکتروشیمیایی امپدانس، طیف‌های صفحه‌ای مختلط نمونه‌های حاوی TiO<sub>2</sub> و بدون TiO<sub>2</sub> رسم و با هم مقایسه شدند. سل انتخابی سه الکتروده، بازه‌ی فرکانس انتخابی  $10^3 - 10^{-3} \text{ Hz}$  و دامنه ولتاژ  $5 \text{ mV} \pm$  بود. بر اساس بازه‌ی فرکانس انتخاب شده زمان تخمین زده شده برای هر نمونه توسط نرم‌افزار دستگاه مذکور ۲ ساعت تعیین شد [۱۲]. به دلیل نارسا بودن پوشش و پراکنده بودن نتیجه‌ها از آزمون مدار باز استفاده نشد.

## نتیجه‌ها و بحث

### نتیجه‌های به دست آمده از آزمون مقاومت شیمیایی

تغییرهای جرم و سرعت خوردگی بعد از ۲/۵ ساعت اولیه بر اساس فرمول ارایه شده محاسبه شد (جدول ۳). شایان توجه است

TiO<sub>2</sub> ، CTE<sup>(۱)</sup> و نمونه‌های تهیه شده از فریت بدون TiO<sub>2</sub> ، FTE<sup>(۲)</sup> نامگذاری شده‌اند.

برای انجام آزمون مقاومت شیمیایی، ابتدا نمونه‌ها به‌طور کامل با آب و صابون شسته شدند تا هر گونه چربی احتمالی موجود بر روی سطح لعاب پاک شود. سپس نمونه‌ها برای ۲ ساعت در خشک‌کن در دمای ۱۱۰°C و آنگاه برای ۲ ساعت در داخل دسیکاتور قرار داده شدند. آنگاه نمونه‌ها توسط ترازو با دقت ۴ رقم اعشار توزین شدند. سپس نمونه‌ها در دستگاه اندازه‌گیری مقاومت خوردگی قرار داده شدند و حدود ۴۵۰ ml آب ترش که آنالیز و pH آن در جدول ۲ ارایه شده است، داخل محفظه شیشه‌ای دستگاه ریخته شد تا قطعات غوطه‌ور شوند و بعد از قرار دادن رفلاکس برای برگرداندن محلول میعان یافته و حفظ فشار بخار محلول در حال جوش حین انجام آزمایش، هیتر روشن شد و اجازه داده شد دما تا نقطه جوش آب ترش بالا رود.

سرعت جوشیدن محلول به گونه‌ای کنترل شد تا سرعت میعان ۳۰ تا ۵۰ قطره در دقیقه باشد. بر اساس استاندارد ISO2742 زمان انجام آزمون ۲/۵ ساعت است. گاهی برای مطالعه دقیق‌تر آزمایش می‌تواند تا ۶ ساعت و حتی ۲۴ ساعت نیز ادامه یابد و در دوره‌های مساوی تکرار شود. پس از پایان هر دوره نمونه خارج شده، سطح آن با آب کاملاً شسته شد تا باقیمانده‌های احتمالی خوردگی به‌طور کامل زوده شوند. سپس نمونه‌ها در خشک‌کن قرار داده شدند تا به‌طور کامل خشک شوند و در خاتمه به مدت ۲ ساعت در خشک‌کن در دمای ۱۱۰°C قرار داده شدند و آنگاه با ترازوی دیجیتالی با دقت ۴ رقم اعشار توزین شدند [۱۱].

این آزمایش برای هر نمونه بعد از اتمام دوره ۲/۵ ساعت اولیه، دو بار دیگر، هر کدام به مدت ۲/۵ ساعت تکرار شد. از هر نمونه سه عدد تهیه شد و هر سه تحت این آزمایش آزمون شده و میانگین رقم به دست آمده گزارش شد.

محلول آب ترش مورد استفاده در این پژوهش شبیه‌سازی شد بود و دارای ۹/۶۲ درصد وزنی نمک طعام خالص، ۰/۳۰۵ درصد وزنی کلسیم کلرید، ۰/۱۸۶ درصد وزنی منیزیم کلرید هگزا هیدرات و

(۱) Containing TiO<sub>2</sub> enamels(۲) Free of TiO<sub>2</sub> Enamels

جدول ۳- نتیجه‌های به دست آمده از آزمون مقاومت شیمیایی لعاب در برابر آب ترش مخازن پالایشگاه طی ۲٫۵ ساعت اول.

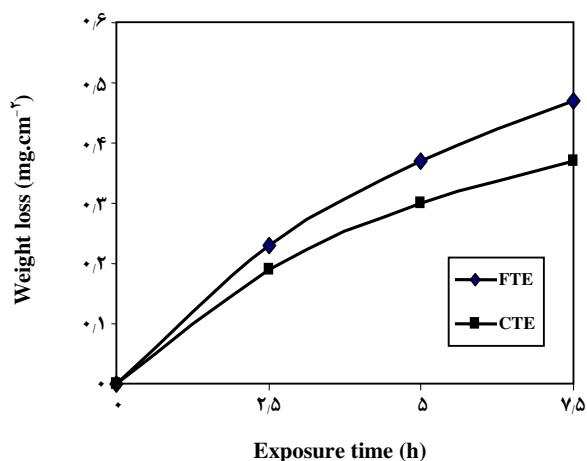
کد لعاب	$\Delta m_1$ (mg)	سرعت خوردگی ( $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ )	سرعت خوردگی ( $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ )	FM
CTE	$62 \times 10^{-1}$	$1,367 \times 10^{-2}$	$8,218 \times 10^{-2}$	۷٫۳۱
FTE	$70 \times 10^{-1}$	$1,546 \times 10^{-2}$	$9,279 \times 10^{-2}$	۷٫۰۴

جدول ۴- نتیجه‌های به دست آمده از آزمون مقاومت شیمیایی لعاب در برابر آب ترش مخازن پالایشگاه طی ۲٫۵ ساعت دوم.

کد لعاب	$\Delta m_2$ (mg)	سرعت خوردگی ( $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ )	سرعت خوردگی ( $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ )	FM
CTE	$35 \times 10^{-1}$	$7,732 \times 10^{-4}$	$4,639 \times 10^{-2}$	۷٫۳۱
FTE	$44 \times 10^{-1}$	$9,720 \times 10^{-4}$	$5,822 \times 10^{-2}$	۷٫۰۴

جدول ۵- نتیجه‌های به دست آمده از آزمون مقاومت شیمیایی لعاب در برابر آب ترش مخازن پالایشگاه طی ۲٫۵ ساعت سوم.

کد لعاب	$\Delta m_3$ (mg)	سرعت خوردگی ( $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ )	سرعت خوردگی ( $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ )	FM
CTE	$21 \times 10^{-1}$	$4,639 \times 10^{-4}$	$2,783 \times 10^{-2}$	۷٫۳۱
FTE	$32 \times 10^{-1}$	$7,069 \times 10^{-4}$	$4,241 \times 10^{-2}$	۷٫۰۴



شکل ۱- کاهش جرم میناهای TCE و TFE با زمان در محیط آب ترش پالایشگاه.

که تغییرهای جرم ارایه شده برای هر لعاب، میانگین تغییرهای جرم سه نمونه همانند است. شایان گفتن است که سطح در معرض آب ترش در حال جوش برای کلیه نمونه‌ها دایره‌ای به شعاع ۳۱mm است (از یک ماسک استفاده شد). نتیجه‌های به دست آمده از تکرار آزمون مقاومت شیمیایی طی دو مرحله ۲٫۵ ساعت بعدی در جدول‌های ۴ و ۵ ارایه شده است. شایان گفتن است که برای این لعاب‌ها ضریب کیفیت (FM) نیز محاسبه شده و برای مقایسه با مقاومت شیمیایی یا سرعت کاهش جرم لعاب‌ها در این جدول‌ها ارایه شده است.

اگر اختلاف جرم نمونه‌ها قبل و بعد از انجام آزمایش را  $\Delta m$  بنامیم و A سطحی باشد که در معرض خوردگی قرار گرفته است، با قرار دادن عدد ۱۵۰ دقیقه به جای پارامتر زمان (t) در معادله‌ی زیر می‌توان سرعت خوردگی را طبق رابطه ۶ بر حسب واحد گرم بر سانتی‌متر مربع در دقیقه ( $g.cm^{-2}.min^{-1}$ ) محاسبه کرد.

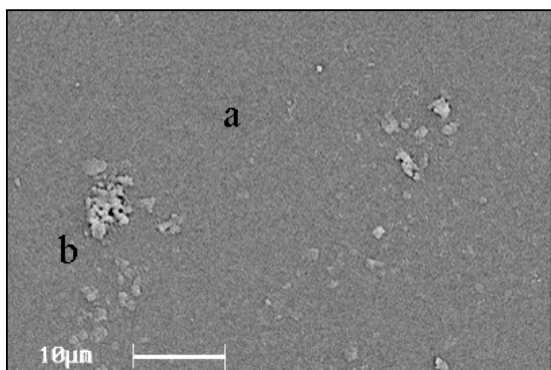
$$\Delta m / (A \times t) = \text{سرعت خوردگی} \quad (6)$$

که  $\Delta m$  میزان افت وزنی به گرم یا میلی‌گرم، A سطح نمونه در معرض خوردگی قرار گرفته به سانتی‌متر مربع و t زمان خوردگی به دقیقه یا ساعت است [۱۱].

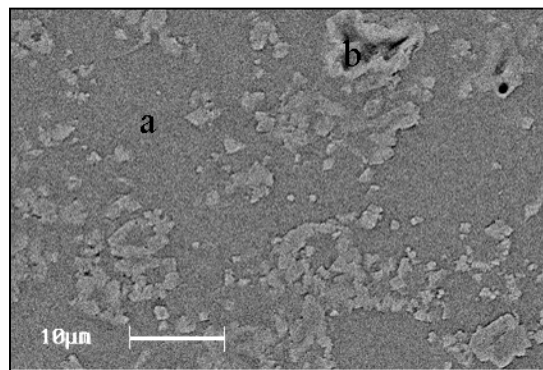
با رسم منحنی تغییرهای جرم بر حسب میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع به ازای افزایش زمان سرعت کاهش جرم یا در واقع سرعت خوردگی لعاب‌های مذکور به راحتی قابل مقایسه هستند (شکل ۱).

به راحتی می‌توان از همان مراحل اولیه خوردگی بالاتر بودن خوردگی نمونه‌های بدون تیتانیوم اکسید را نسبت به نمونه‌های دارای تیتانیوم اکسید دید. تیتانیوم سبب کاهش تحرک یون‌های پرتحرک قلیایی در کانال‌های ایجاد شده که طی فرایند خوردگی، می‌شود. با توجه به pH آب ترش مورد استفاده در این پژوهش، مکانیسم غالب خوردگی لعاب در محلول‌ها با pH کمتر از ۹، مکانیسم تعویض کاتیونی است و این مکانیسم بر اساس فرایند نفوذ (نفوذ یون مثبت داخل شبکه شیشه‌ای و نفوذ قلیایی‌های پرتحرک به درون محلول خورنده) عمل می‌کند. کاهش سرعت خوردگی مساوی کاهش نفوذ است که با کاهش تحرک یون‌های قلیایی در ساختار شبکه هم مفهوم است.

در حالت معمول برای بسیاری از لعاب‌های روی فلز، پس از کمی انحلال و انجام واکنش‌های فوق، (به وسیله فرآورده‌های واکنش خوردگی) ساختاری به‌طور کامل متراکم و بسته ایجاد می‌شود که از ادامه تبادل یون‌های قلیایی و انحلال شبکه شیشه‌ای جلوگیری می‌کند.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح مینا CTE پس از ۷ روز آزمون مقاومت شیمیایی در محیط آب ترش.

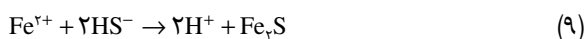
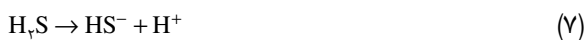


شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح مینا FTE پس از ۷ روز آزمون مقاومت شیمیایی در محیط آب ترش.

### نتیجه‌های طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی

منحنی‌های امپدانس لعاب‌ها در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. مقدارهای C (ظرفیت فصل مشترک محلول و سطح نمونه) و  $R_s$  (مقاومت محلول) و  $R_p$  (مقاومت پلاریزاسیون سطح لعاب) از این منحنی‌ها استخراج و در جدول ۷ ارائه شده است. هر چه مقدار مقاومت پلاریزاسیون سطح لعاب ( $R_p$ ) بیشتر باشد، مقاومت خوردگی فولاد تحت پوشش بیشتر است. این امر به علت کم بودن جریان خوردگی عبوری از پوشش است و در واقع می‌تواند نشان دهنده مقاومت خوردگی بیشتر و یا متراکم‌تر و غیرقابل نفوذتر بودن پوشش باشد. در نمونه CTE که دارای  $TiO_2$  است، مقاومت پلاریزاسیون نسبت به نمونه FTE بیشتر است. عده‌های به دست آمده با برون‌یابی نمودارهای حاصل برای رسیدن به نیم‌دایره به دست آمده‌اند.

علت صفر بودن مقاومت محلول در آب ترش شبیه‌سازی شده حضور آنیون‌ها و کاتیون‌های خورنده به صورت اشباع و خالص است، نفوذ این آنیون‌ها از لعاب به سمت فولاد سبب انجام واکنش‌های ۷ تا ۹ شده است و در این حالت خوردگی فولاد توسط این آنیون‌ها رخ می‌دهد و محصولات خوردگی به صورت فیلم نازکی بر روی سطح فولاد می‌نشینند [۱۳، ۱۴].



با اعمال مینا بر روی فولاد در واقع سرعت نفوذ این آنیون کاهش یافته است که دو دلیل دارد. دلیل اول شیشه‌ای بودن

البته این کاهش سرعت خوردگی می‌تواند به دلیل اشباع محیط خورنده از قلیایی‌ها و افزایش pH به سمت pH خنثی نیز باشد. بنابراین می‌توان ادعا کرد که لعاب‌های روی فلز پرسیلانی در برابر انواع محلول‌های خورنده برای زمان‌های طولانی مقاوم هستند [۵ - ۳]. این کاهش سرعت خوردگی در هر دو نمونه دیده می‌شود و حتی به ظاهر در نمونه CTE منحنی شیب کم‌تری دارد که نشان دهنده کاهش بیشتر سرعت خوردگی در نمونه CTE است. براساس تصویرها و آنالیزهای ارائه شده در شکل‌های ۲ و ۳، منطقه‌های گوناگون خوردگی را می‌توان دید. در سطح لعاب CTE خوردگی کمی دیده می‌شود، در حالی که در لعاب FTE خوردگی بیش‌تری رخ داده است. با آنالیز این سطوح دو منطقه بارز در هر دو نمونه قابل تشخیص است: منطقه a که به ظاهر سطح سالم‌تر لعاب است و مناطق b که دارای میزان قلیایی و سیلیسیم کم‌تر هستند.

در نمونه‌های حاوی تیتانیم، تعداد مناطق خورده شده کاهش یافته است. این رفتار در تصویر میکروسکوپی شکل ۳ دیده می‌شود. حضور ۳/۲۰ درصد وزنی تیتانیم اکسید سبب کاهش دانسیته مناطق خورده شده و کاهش حفره‌های ناشی از خوردگی شده است.

آنالیز EDS مناطق موجود در شکل، تأثیر تیتانیم بر روی کاهش خوردگی تأیید می‌کند. آنالیزهای EDS ارائه شده در جدول ۶، در منطقه b، کاهش میزان تیتانیم و در نتیجه افزایش خوردگی را در این منطقه‌ها نشان می‌دهد. دیده می‌شود که میزان پتاسیم بیش‌تر از سدیم کاهش یافته است که همان‌طور که در مقدمه گفته شد این مربوط به حلالیت بیش‌تر پتاسیم است.

جدول ۶- آنالیز نواحی تشکیل شده بر سطح خورده شده، (الف) ناحیه a مینای FTE، (ب) ناحیه b مینای FTE، (ج) ناحیه a مینای CTE و (د) ناحیه b مینای CTE.

ب			الف		
	Wt (%)	Atom (%)		Wt (%)	Atom (%)
Na	۶,۱۶	۱۱,۵۲	Na	۶,۵۶	۱۲,۱۱
Al	۱۰,۴۵	۱۶,۶۵	Al	۸,۱۲	۱۲,۷۷
Si	۳۱,۳۴	۴۷,۹۶	Si	۳۱,۸۳	۴۸,۰۹
K	۱,۷۷	۱,۹۵	K	۷,۱۳	۷,۷۴
Ca	۷,۸۹	۸,۴۶	Ca	۷,۲۹	۷,۷۲
Mn	۳,۸۲	۲,۹۹	Mn	۱,۷۲	۱,۳۳
Co	۳,۳۶	۲,۴۵	Co	۲,۴۹	۱,۷۹
Ni	۰,۶۷	۰,۴۹	Ni	۰,۷۰	۰,۵۱
Cu	۰,۰۰	۰,۰۰	Cu	۱,۲۹	۰,۸۶
Au	۳۴,۵۴	۷,۵۴	Au	۳۲,۸۷	۷,۰۸
	۱۰۰,۰۰	۱۰۰,۰۰		۱۰۰,۰۰	۱۰۰,۰۰
د			ج		
	Wt (%)	Atom (%)		Wt (%)	Atom (%)
Na	۲,۶۴	۵,۳۳	Na	۷,۴۶	۱۲,۶۸
Al	۷,۹۶	۱۳,۷۰	Al	۵,۶۴	۸,۱۷
Si	۳۰,۳۵	۵۰,۱۶	Si	۳۷,۲۲	۵۱,۷۷
K	۷,۲۳	۸,۵۸	K	۹,۴۷	۹,۴۶
Ca	۷,۵۱	۸,۷۰	Ca	۷,۰۵	۶,۸۷
Ti	۰,۷۳	۰,۷۱	Ti	۳,۵۱	۲,۸۶
Mn	۱,۱۲	۰,۹۵	Mn	۱,۳۷	۰,۹۷
Co	۱,۹۵	۱,۵۴	Co	۲,۱۲	۱,۴۱
Ni	۰,۷۵	۰,۵۹	Ni	۰,۶۶	۰,۴۴
Cu	۰,۷۶	۰,۵۶	Cu	۰,۵۷	۰,۲۵
Au	۳۹,۰۰	۹,۱۹	Au	۲۵,۳۰	۵,۰۲
	۱۰۰,۰۰	۱۰۰,۰۰		۱۰۰,۰۰	۱۰۰,۰۰

$K^+$  و  $Na^+$  هم از تحرک بالا و خروج بیش تر این یون ها در محیط خوردنده جلوگیری می کند و هم نسبت به عبور جریان خوردگی مقاومت بالایی از خود نشان می دهد و به این ترتیب مقاومت شیمیایی و مقاومت خوردگی لعاب در محیط ترش افزایش می یابد.

با محاسبه جریان خوردگی (جدول ۸) نیز حضور تیتانیوم به عنوان عاملی جهت افزایش مقاومت به خوردگی لعاب در محیط

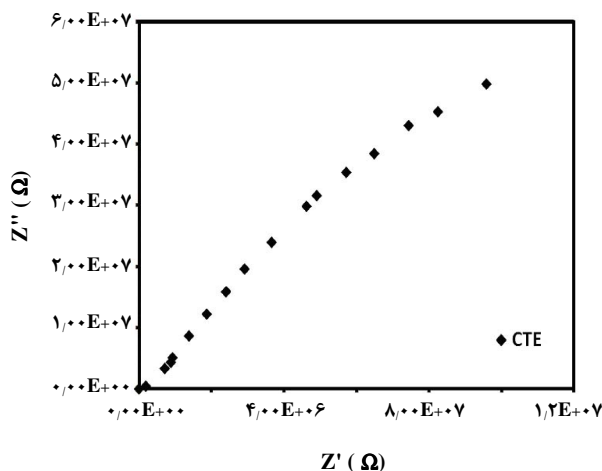
و عاری بودن آن از مرزدانه است، زیرا تمایل خوردگی در مرز دانه بسیار بالاست و دلیل دوم این است که لعاب یک دی الکتریک قوی است و نسبت به عبور جریان الکتریکی بسیار مقاوم است [۵،۱۵]. با افزودن ۳/۲۰ درصد وزنی  $TiO_2$  به ترکیب لعاب، مقاومت به جریان خوردگی حدود ۱۰ برابر افزایش یافته است که به ساختار متراکم (هگزاگونال) و پایدار  $TiO_2$  مربوط است. در واقع این اکسید با بستن کانال های حاصل از حضور یون ها قلیایی چون

جدول ۸ - جریان و سرعت خوردگی به دست آمده از منحنی‌های نایکوئیست.

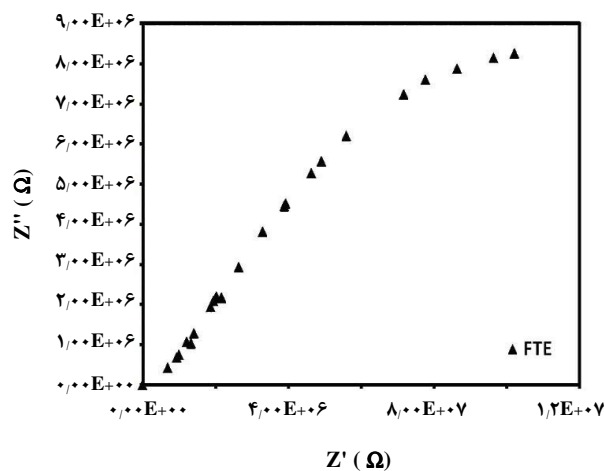
نمونه	جریان خوردگی ( $A.m^{-2}$ )	سرعت خوردگی (mpy)
CTE	$1.39 \times 10^{-10}$	$6.43 \times 10^{-11}$
FTE	$1.08 \times 10^{-9}$	$4.96 \times 10^{-10}$

جدول ۷ - مقدارهای  $R_p$  و  $R_s$  استخراج شده از منحنی‌های نایکوئیست لعاب‌های CTE و FTE محلول آب ترش شبیه‌سازی شده.

نمونه	C (F)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )
CTE	$9.87 \times 10^{-9}$	-	$1.87 \times 10^8$
FTE	$8.33 \times 10^{-7}$	-	$2.39 \times 10^7$



شکل ۵ - طیف امپدانس الکتروشیمیایی لعاب CTE



شکل ۴ - طیف امپدانس الکتروشیمیایی لعاب FTE.

خورده شده‌ای دیده شد که میزان قلیایی در آن منطقه‌ها به طور کامل کاهش یافته بود. همچنین قابل توجه است که در این مناطق پتاسیم اکسید به میزان بیش‌تری نسبت به سدیم اکسید کاهش یافته است. بر اساس طیف‌های به دست آمده از فناوری امپدانس الکتروشیمیایی، مقاومت میناها به جریان خوردگی بسیار بالا بود و با افزودن ۳/۲۰ درصد وزنی  $TiO_2$  به ترکیب لعاب این مقاومت حدود ۱۰ برابر افزایش و پیرو آن جریان خوردگی ۱۰ برابر کاهش یافت. نتایج حاصل از آزمون مقاومت شیمیایی لعاب و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در مورد افزودن  $TiO_2$  به ترکیب لعاب جهت بهبود مقاومت شیمیایی و مقاومت خوردگی آن در محیط ترش شبیه‌سازی شده مطابقت داشتند.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۷/۷ ۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۱۰/۲۷

آب ترش قابل نتیجه‌گیری است. در این روش نیز دیده شد که نفوذ جریان خوردگی به شبکه لعاب و رسیدن به سطح پایه با افزایش ۳/۲۰ درصد وزنی  $TiO_2$  به یک‌دهم نمونه‌های بدون تیتانیوم کاهش یافته است، یعنی نفوذ آنیون‌های خورنده  $S^{2-}$  کاهش یافته است. عددهای به دست آمده در واقع مقاومت خوردگی و جریان خوردگی و سرعت خوردگی فولاد تحت پوشش مینا را بیان می‌کند.

### نتیجه‌گیری

افزودن تیتانیوم اکسید به ترکیب مینا، سبب کاهش افت جرم مینا در محلول آب ترش شد که با نتیجه به دست آمده از معادله ضریب کیفیت مطابقت داشت. با افزایش زمان، سرعت کاهش جرم مینا کاهش و سرعت این کاهش در مینای دارای تیتانیوم اکسید افزایش داشت. فراوانی منطقه‌های خورده شده در سطح مینای بدون تیتانیوم اکسید در مقایسه با مینای حاوی تیتانیوم اکسید بیش‌تر بود. در سطح خورده شده مینا، مناطق جزیره‌ای



## مراجع

- [1] Maskall K.M., White D., "Vitreous Enameling, A Guide to Modern Practice", Pergamon Press, 1st Ed., (1986).
- [2] Townsend H.E., "Corrosion Protection Methods: Porcelain Enamels, ASM Handbook", ASM International Handbook Committee, **13**, 10th Ed., (1994).
- [3] Eppler R.A., Corrosion of Glazes and Enamels, in: "Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors", Noyes Pubs., (1992).
- [4] Properties of Porcelain Enamels: Resistance to Corrosion, Porcelain Enamel Institute, *Data Bulletin PEI*, (503), (2003).
- [5] Grambow B., Corrosion of Glass, "Uhlig's Corrosion Handbook", Wiley Interscience, 2nd Edition, (1997).
- [6] www.Wikipedia.com.
- [7] استنزیبری، ای.ای؛ باچانان، ر.ا؛ اصول خوردگی الکتروشیمیایی، ترجمه مریم احتشامزاده، انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان، (۱۳۸۲).
- [8] Porcelain Enamel Institute, "Porcelain Enameling, ASM Handbook", ASM International Handbook Committee, **5**, 10th Edition, (1994).
- [9] Samiee L., Sarpoolaky H., Mirhabibi A., Microstructure and Adherence of Cobalt Containing and Cobalt Free Enamels to Low Carbon Steel, *Materials Science and Engineering A*, **458**, p. 88 (2007).
- [10] Kim M.T., Chang S.Y., Oh O.Y., Won J.B., Park H.W., Failure Analysis of Enamel-Coated Carbon Steel Heating Elements of Gas-Gas Heater for Flue Gas Desulfurization System, *Engineering Failure Analysis*, **14**, p. 688 (2007).
- [11] "Vitreous and Porcelain Enamels- Determination of Resistance to Boiling Acid", International Standard ISO 2742, (1983).
- [12] Conde A., Damborenea J.J., Electrochemical Impedance Spectroscopy for Studying the Degradation of Enamel Coatings, *Corrosion Science*, **44**, p. 1555 (2004).
- [13] Soa E., Cabera Sierra R., Garcia I., Oropeza M.T., The Role of Different Surface Damages in Sour Media, *Corrosion Science*, **44**, p. 1515 (2002).
- [14] Soa E., Cabera-Sierra R., Garcia I., Oropeza M.T., Gonzalez I., Electrochemical Study on Carbon Steel Process in Sour Media, *Electrochemical Acta*, **47**, p. 2149 (2002).
- [15] "Properties of Porcelain Enamels: Electrical Properties", Porcelain Enamel Institute, *Data Bulletin PEI* (505), (2003).