



## بهینه‌سازی آماده‌سازی شیمیایی سطوح فولادی زنگ زده توسط محلول‌های آماده‌سازی بر پایه مخلوط تانین و اسید فسفریک

سید مجتبی کسائیان<sup>۱</sup>، محمدرضا محمدزاده عطار<sup>۲\*</sup>، محمد مهدویان احدی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۳- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶

۴- استادیار، پژوهشکده مواد پلیمری، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۲/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۰/۶/۲۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۳/۲۰

### چکیده

در این تحقیق رفتار الکتروشیمیایی مخلوط اسید فسفریک و تانین به عنوان محلول‌های مبدل زنگ مورد بررسی قرار می‌گیرد. روش طراحی آزمایشات تاگوچی به عنوان ابزاری مفید در تحلیل نتایج آزمون‌ها مورد استفاده قرار گرفت. متغیرهای مورد مطالعه شامل درصد وزنی اسید فسفریک، درصد وزنی تانین، pH محلول‌های آماده‌سازی و زمان غوطه‌وری نمونه‌های فلزی زنگ زده در محلول‌های آماده‌سازی بود. آزمون پلاریزاسیون به منظور اندازه‌گیری سرعت خوردگی بر روی لایه‌های تبدیلی و بدست آوردن شرایط بهینه محلول آماده‌سازی از لحاظ بازده بازدارندگی استفاده گردید. همچنین آزمون‌های شناسایی شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیز EDX، پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی زیر قرمز بر روی نمونه‌های بهینه صورت گرفت. نتایج آزمون پلاریزاسیون نشان داد که محلول فاقد تانین و شامل ۲۰٪ وزنی اسید فسفریک در pH برابر ۲ و زمان غوطه‌وری ۵ ساعت شرایط بهینه از لحاظ بازده بازدارندگی را ایجاد می‌نماید. آزمون‌های پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی زیر قرمز نشان دادند که تغییرات فازی بر روی لایه زنگ صورت گرفته است و لایه تبدیلی تشکیل شده در حالت بهینه قابلیت حفاظت مناسبی از فلز زیرآیند دارد.

واژه‌های کلیدی: آماده‌سازی، مبدل زنگ، پلاریزاسیون، پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی زیر قرمز.

## Optimization of Chemical Pretreatment of Rusted Steel Surfaces by Solutions Based on Tannin and Phosphoric Acid Mixture

S. M. Kasaeian<sup>1</sup>, M. M. Attar<sup>\*1</sup>, M. Mahdavian Ahadi<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Polymer Engineering Department, Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran

<sup>3</sup> Institute of Polymeric Materials, Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran

Received: 15-03-2011

Accepted: 11-09-2011

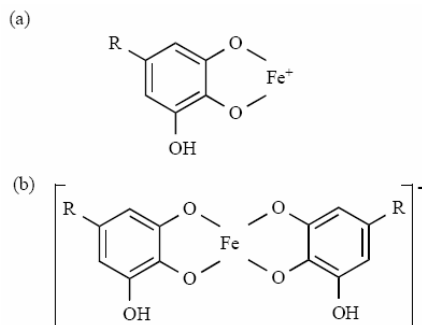
Available online: 09-06-2012

### Abstract

In this study, the electrochemical behavior of phosphoric acid and tannin mixture as rust converter solutions is investigated. Experimental design was carried out using taguchi method as a useful tool to interpret the results. Variables was studied comprising weight percentage of phosphoric acid and tannin, pH of pretreatment solutions and immersion time of rusted specimens in pretreatment solutions. Polarization test was utilized to measure the corrosion rate of conversion layer and optimization of pretreatment solutions in term of inhibition efficiency. Also, characterizing experiments including SEM-EDX, XRD and FT-IR were carried out on samples treated in optimum condition. Polarization test results showed that a solution containing no tannin and phosphoric acid (20 wt%) in pH=2 and immersion time equal to 5 hours exhibited the optimum condition in term of inhibition efficiency. XRD and FT-IR tests showed that a phase transformation of rust layer occurred after treatment and the conversion layer treated in optimum condition revealed suitable corrosion protection of metallic substrate. J. Color Sci. Tech. 6(2012), 67-76 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Pretreatment, Rust converter, Polarization, XRD, FTIR.

لایه زنگ به لایه‌ای مشکی رنگ به دلیل واکنش اکسیدها، اکسی هیدروکسیدهای آهن با بخش پلی فنولی تانین‌ها و تشکیل ترکیب تانات آهن می‌باشد. افزودن تانین‌ها، مانع از واکنش تبدیل اکسیدها به اکسی هیدروکسیدهای آهن می‌گردد. تشکیل مونو و بیس کمپلکس‌های آهن (III) بر روی لایه زنگ آماده‌سازی شده توسط تانین‌های استخراج شده از درخت بلوط گزارش شد. در تحقیقات مختلف ترکیب تانات آهن (III) را به عنوان ترکیبی نامحلول می‌شناسند که نقش حائلی ایجاد می‌کند [۷،۸]. در شکل ۱ ترکیبات مونو و بیس کمپلکس‌های آهن (III) نمایش داده شده است.



شکل ۱: تانات آهن: (a) مونو کمپلکس، (b) بیس کمپلکس.

کمپلکس تانات آهن که بر روی زنگ تشکیل می‌شود ترکیبی بی‌شکل می‌باشد. با افزودن اسید فسفریک به محلول حاوی تانین میزان کارایی حفاظتی تانین‌ها افزایش می‌یابد [۹]. با این حال، بعضی از محققان اعتقاد دارند که این نوع آماده‌سازی سطح نیز کارایی لازم جهت محافظت سطوح فولادی را دارا نیستند. نتایج آماده‌سازی سطح با اسید فسفریک و تانین‌ها در تحقیقات مختلف متفاوت است و بنا بر غلظت مواد مصرفی و شرایط آماده‌سازی نتایج بعضاً متناقض به دست آمده است. این امر به دلیل متفاوت بودن ترکیبات لایه زنگ، نوع و غلظت تانین مصرفی، غلظت اسید فسفریک، pH می‌باشد [۱۰، ۱۱].

هدف از این تحقیق تعیین میزان کارایی محلول‌هایی بر پایه مخلوط تانین و اسید فسفریک بر تبدیل لایه زنگ به لایه‌ای مقاوم در برابر خوردگی توسط روش‌های الکتروشیمیایی، آنالیز سطح و آنالیز پودر لایه تبدیلی می‌باشد. این روش آماده‌سازی سطح فلزات، جایگزین مناسب در مواردی است که سازه فلزی برای اجرای روش‌های مکانیکی در دسترس نباشد و یا عملیات مکانیکی پرهزینه باشد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

تانین مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک<sup>۳</sup> تهیه گردید. همچنین اسید فسفریک ۸۵٪ از شرکت دکتر مجللی تهیه شد. به

## ۱- مقدمه

آماده‌سازی شیمیایی و فیزیکی سطوح فلزی پیش از اعمال پوشش بسیار پراهمیت می‌باشد. هنگامی یک پوشش می‌تواند عملکرد بهینه در حفاظت از زیرآیند داشته باشد که سطح زیرآیند توسط روش فیزیکی یا شیمیایی مناسب آماده گردد. پیش از این آماده‌سازی سطح توسط روش‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است [۳-۱]. در این پژوهش به بررسی تأثیر محلول‌های آماده‌سازی شیمیایی بر پایه مخلوط تانین و اسید فسفریک بر روی زیر آیندهای فلزی زنگ زده پرداخته می‌شود. تانین‌ها به عنوان بازدارنده در فرمولاسیون حلالی و پایه آبی به کار می‌روند. این مواد بر روی سطوح فاقد زنگ و دارای زنگ اعمال می‌شوند. در این شرایط نیازی به اجرای روش‌های پرهزینه مانند شن‌پاشی نمی‌باشد. تانین‌های قابل آبکافت مانند تانین استخراج شده از درخت بلوط<sup>۱</sup> و تانین‌های متراکم شونده مانند تانین استخراج شده از درخت گل ابریشم<sup>۲</sup> به عنوان مبدل زنگ مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴]. در مطالعه‌ای که توسط روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی بر روی تانین‌های به دست آمده از درخت بلوط انجام شد، خاصیت حفاظتی این نوع تانین بر روی فولاد اثبات شد. مقاومت انتقال بار نمونه‌های پوشش داده شده توسط تانین بیشتر از نمونه‌های فاقد تانین بود در حالی که ظرفیت لایه دوگانه حالتی عکس داشت. این مطلب نشان می‌دهد که بر روی نمونه‌های آماده‌سازی شده توسط تانین مکان‌های مناسب برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی کمتر می‌باشد. همچنین مطالعه دیگری بر روی تانین‌های استخراج شده از درخت کاج و افاقیا انجام شد. نتایج آزمون مه نمکی و الکتروشیمیایی در محلول کلرید سدیم ۰.۳، ۵٪ بر روی فولاد آماده‌سازی شده با این نوع تانین‌ها نشان داد که مقاومت خوردگی در حضور این ترکیبات افزایش می‌یابد. خاصیت بازدارندگی خوردگی تانین استخراج شده از درخت کاج به میزان ۱۰۰٪ بیشتر از تانین حاصل از درخت افاقیا تخمین زده شد [۵].

اولین مرحله در خوردگی آهن و فولاد در محیط خنثی تبدیل Fe<sup>2+</sup> به Fe<sup>3+</sup> می‌باشد که در حضور اکسیژن Fe<sup>2+</sup> به Fe<sup>3+</sup> تبدیل می‌گردد. Fe<sup>3+</sup> می‌تواند به FeOOH تبدیل شود. طبق تحقیقات انجام شده [۶] Fe<sup>3+</sup> و FeOOH در تعادل با یکدیگر هستند. هنگامی که FeOOH از طریق حفرات زنگ در تماس با فلز زمینه قرار می‌گیرد، می‌تواند به Fe<sup>2+</sup> تبدیل شود. همچنین یون‌های آهن (II) می‌توانند به اکسیدهای آهن (III) تبدیل شوند. این سازوکار به صورت متناوب در دوره‌های تر-خشک تکرار می‌شود. تانین‌ها عموماً مبدل زنگ شناخته می‌شوند زیرا در حضور این مواد زنگ به لایه‌ای پایدار و مقاوم به خوردگی تبدیل می‌گردد. واکنش سریعی بین تانین و لایه زنگ انجام می‌شود. تبدیل

1- Chestnut tannin

2- Mimosa tannin

3- Merck

طبق استاندارد ISO:8501-1:1998 درجه زنگ نمونه‌های فلزی پس از دوره‌های تر و خشک در آب بدون یون از نوع C (حفرات ریز با چشم غیر مسلح قابل مشاهده است) می‌باشد.

ورق فولادی به ضخامت ۲ میلی‌متر با ابعاد مختلف مطابق جدول ۱ جهت انجام آزمون‌های مختلف برش داده شد. ترکیب عناصر موجود در نمونه‌های فولادی در جدول ۲ آمده است.

جدول ۱: ابعاد نمونه‌های فولادی جهت انجام آزمون‌های مختلف.

ابعاد نمونه	آزمون آزمایشگاهی
۳,۵×۲,۵ cm	آزمون پلاریزاسیون
۱×۱ cm	آزمون SEM-EDX

جدول ۲: ترکیب عناصر موجود در نمونه‌های فولادی.

عناصر	Co	S	P	Mn	Si	C	Fe
درصد	۰,۰۲	۰,۰۴	۰,۰۴	۰,۳۵	۰,۳۵	۰,۱۷	۹۹,۰۳

### ۲-۲-۲- تهیه محلول‌های آماده‌سازی نمونه‌های زنگ زده

به منظور تعیین حالت بهینه آماده‌سازی نمونه‌های فولادی زنگ زده متغیرهای درصد وزنی تانین، درصد وزنی اسید فسفریک، pH، زمان غوطه‌وری نمونه‌های زنگ زده در محلول‌های آماده‌سازی مورد بررسی قرار گرفتند. متغیرها و سطوح مورد بررسی در جدول ۳ ذکر شده است. طراحی آزمایشات به روش تاگوچی با استفاده از نرم‌افزار مینی‌تب<sup>۵</sup> انجام شد. آزمایشات پیشنهادی توسط نرم‌افزار در جدول ۴ آمده است.

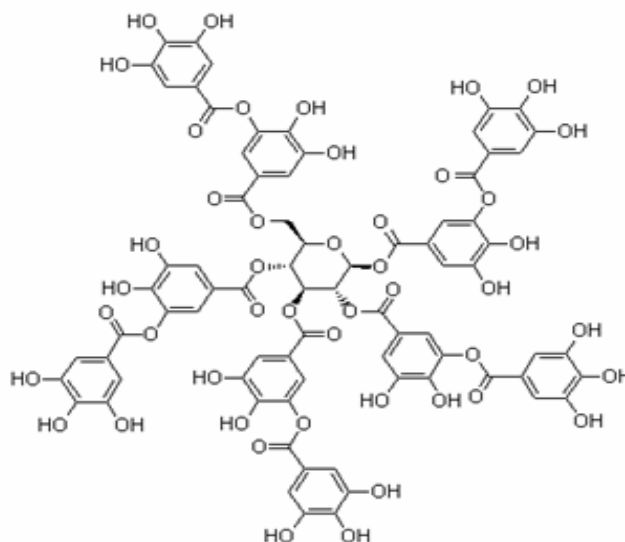
جهت تهیه محلول‌ها از پودر تانین و محلول اسید فسفریک و آب بدون یون استفاده گردید. جهت تنظیم pH از محلول‌های ۲ مولار سود و اسید سولفوریک استفاده شد. نمونه‌های زنگ زده در داخل محلول‌های مندرج در جدول ۴ غوطه‌ور شدند و پس از آماده‌سازی سطح نمونه‌ها توسط آب بدون یون شستشو داده شد و خشک گردید تا جهت آزمون‌های بعدی آماده گردد.

جدول ۳: متغیرها و سطوح مورد بررسی.

متغیر	درصد وزنی تانین	درصد وزنی اسید فسفریک	pH	زمان غوطه‌وری (ساعت)
سطح ۱	۰	۰	۰	۱
سطح ۲	۰,۱	۵	۲	۵
سطح ۳	۰,۳	۱۰	۴	۱۰
سطح ۴	۰,۵	۲۰	۶	۲۰

5- Minitab 14

منظور تهیه محلول‌های آبی حاوی تانین و اسید فسفریک از آب بدون یون<sup>۱</sup> استفاده شد. در شکل ۲ ساختار تانین مورد استفاده در محلول‌های آماده‌سازی نمایش داده شده است.



شکل ۲: ساختار تانین مورد استفاده در محلول‌های آماده‌سازی.

### ۲-۲-۲- روش کار

#### ۲-۲-۱- تهیه نمونه‌های فولادی زنگ زده

سطح نمونه‌های فلزی توسط سنگ مغناطیسی آماده‌سازی شد تا لایه نورد<sup>۲</sup> از روی سطح نمونه‌ها به طور کامل زدوده شود. میزان زبری سطح نمونه‌ها توسط دستگاه زبری‌سنج<sup>۳</sup> اندازه‌گیری شد. میانگین فاصله قله تا دره (زبری) نمونه‌ها در محدوده ۵-۲ μm قرار داشت. چربی‌زدایی سطح نمونه‌ها توسط استن و سپس شستشو با آب بدون یون انجام شد. برای تهیه نمونه‌های زنگ زده، نمونه‌های بدون پوشش<sup>۴</sup> طی دوره‌های خوردگی تر و خشک قرار داده شد. در دوره تر، نمونه‌های بدون پوشش به مدت ۲,۵ ساعت در داخل آب دی‌یونیزه غوطه‌ور شد. در دوره خشک، نمونه‌ها در دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. دوره‌های تر و خشک ۱۱ بار تکرار شد. سطح نمونه‌ها پس از این فرآیند دارای یک لایه زنگ شد. از نظر بصری، سطح فیلم زنگ تشکیل شده پس از ۱۱ بار تکرار دوره‌های تر-خشک کاملاً یکنواخت و چسبنده به فلز زمینه به نظر می‌رسید. این لایه زنگ جهت انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی و آنالیز سطحی مناسب بود.

- 1- Deionized
- 2- Mill scale
- 3- Elcometer 223
- 4- Bare

وسیس در دسیکاتور قرار داده شدند تا کاملاً خشک گردند. سطح  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  از نمونه‌ها برای انجام آزمون پلاریزاسیون انتخاب گردید و مابقی سطح فلز توسط مخلوط بیروکس-کلوفونی کاملاً پوشانده شد. آزمون پلاریزاسیون در محلول کلرید سدیم ۰.۳۵٪ وزنی انجام شد. دستگاه Autolab Pgstat12 جهت انجام این آزمون به کار گرفته شد و از چیدمان سه الکترودی که شامل الکتروود مرجع از نوع نقره/کلرید نقره، الکتروود کمکی از جنس پلاتین و الکتروود کاری (نمونه‌ها) استفاده شد. سرعت جاروب پتانسیل برابر  $10 \text{ mV/s}$  و جهت روبش از پتانسیل‌های منفی به سمت پتانسیل‌های مثبت بود. برای بررسی داده‌ها از نرم‌افزار GPES استفاده شد. هر یک از آزمون‌ها ۳ بار تکرار گردید. نمونه‌ای از نحوه رسم مماس در محدوده  $40-60 \text{ mV}$  اطراف پتانسیل خوردگی جهت استخراج داده‌های الکتروشیمیایی با استفاده از منحنی‌های پلاریزاسیون در شکل ۳ آمده است. همچنین بازده بازدارندگی از رابطه ۱ محاسبه گردید:

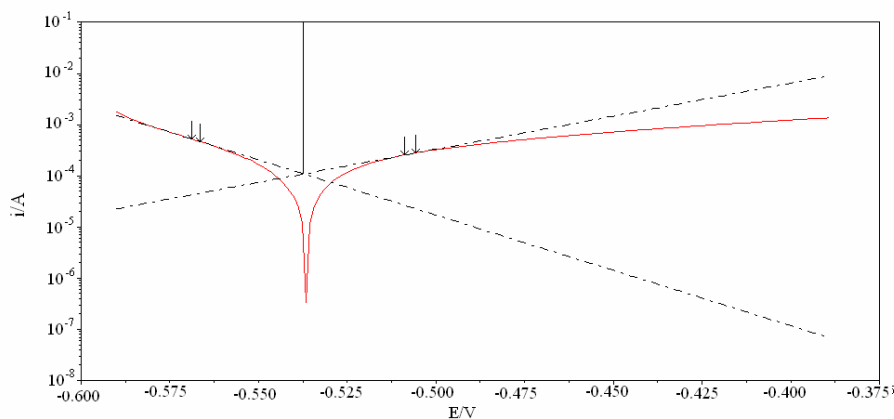
$$\text{Inhibition efficiency} = 100 \times \left( 1 - \frac{i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr,blank}}} \right) \quad (1)$$

که در این رابطه  $i_{\text{corr}}$  چگالی جریان خوردگی در حالتی است که بازدارنده به سیستم اضافه گردیده است و  $i_{\text{corr,blank}}$  چگالی جریان خوردگی در حالتی است که سیستم فاقد بازدارنده باشد.

### ب - میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup>

برای تهیه تصاویر از سطح نمونه‌ها از دستگاه HITACHI S-4160 استفاده گردید. نمونه‌ها به ابعاد  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  با لایه نازکی از طلا پوشانده شدند. برای شتاب دادن الکترون‌ها ولتاژ  $15 \text{ kV}$  اعمال گردید.

### 3- SEM: Scanning Electron Microscope



شکل ۳: نمایش استفاده از روش برونابی تافل جهت به دست آوردن داده‌های الکتروشیمیایی.

جدول ۴: آزمایشات پیشنهادی توسط نرم‌افزار Minitab.

شماره آزمایش	درصد وزنی تائین	درصد وزنی اسیدفسفریک	pH	زمان غوطه‌وری (ساعت)
۱	۰	۰	۰	۱
۲	۰	۵	۲	۵
۳	۰	۱۰	۴	۱۰
۴	۰	۲۰	۶	۲۰
۵	۰.۱	۰	۲	۱۰
۶	۰.۱	۵	۰	۲۰
۷	۰.۱	۱۰	۶	۱
۸	۰.۱	۲۰	۴	۵
۹	۰.۳	۰	۴	۲۰
۱۰	۰.۳	۵	۶	۱۰
۱۱	۰.۳	۱۰	۰	۵
۱۲	۰.۳	۲۰	۲	۱
۱۳	۰.۵	۰	۶	۵
۱۴	۰.۵	۵	۴	۱
۱۵	۰.۵	۱۰	۲	۲۰
۱۶	۰.۵	۲۰	۰	۱۰

### ۲-۲-۳- آزمون‌ها

#### الف - آزمون پلاریزاسیون

این آزمون بر روی نمونه‌های زنگ‌زده آماده‌سازی شده طبق طراحی آزمایشات (جدول ۴) انجام گرفت. نمونه‌ها پس از غوطه‌وری در محلول‌های آماده‌سازی توسط آب بدون یون شستشو داده شدند

ج - آزمون پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup>

محصولات خوردگی از روی سطح نمونه‌های زنگ‌زده و آماده‌سازی شده تراشیده شد و این آزمون بر روی پودر انجام شد. این آزمون توسط دستگاه پراش‌سنج زیمنس مدل D500<sup>۲</sup> انجام شد. برای انجام آزمون از آند مس استفاده گردید. توان دستگاه ۱۵۰۰ وات و نوع فوکوس خطی بود.

د- آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز

سطح نمونه‌های زنگ زده پس از غوطه‌وری در محلول‌های آماده‌سازی، در دمای ۲۵ °C به مدت ۲ روز در دسیکاتور قرار داده شد تا خشک گردند. سپس محصولات خوردگی از سطح نمونه‌ها تراشیده شد و به میزان ۱ تا ۵ میلی گرم با KBr مخلوط شد و به صورت قرص در آمد. طیف انتقالی نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکترومتر پیکین المر مدل اسپکتروم وان<sup>۳</sup> در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ cm<sup>-۱</sup> رسم گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آزمون پلاریزاسیون

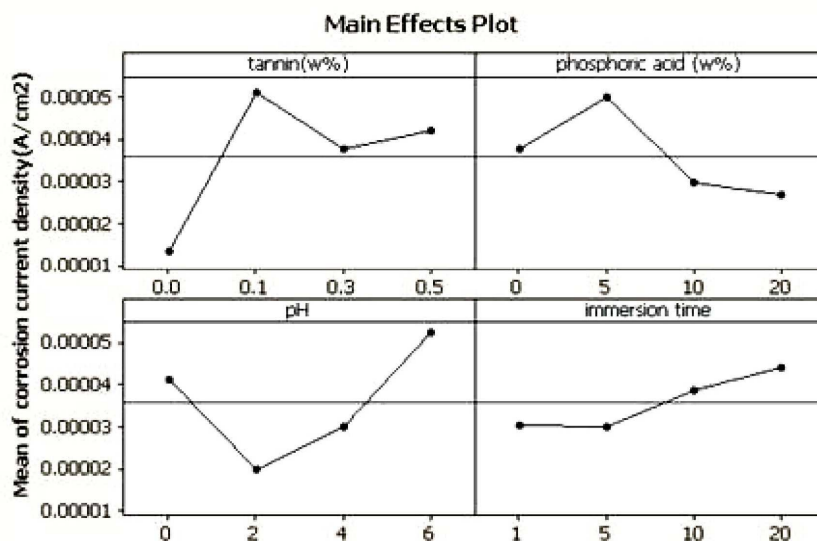
نتایج آزمون پلاریزاسیون بر روی نمونه‌های زنگ‌زده آماده‌سازی شده در جدول ۵ آمده است.

در شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب نمودارهای میانگین چگالی جریان خوردگی و میانگین انحراف معیار چگالی جریان خوردگی بر حسب متغیرهای درصد وزنی تانین، درصد وزنی اسید فسفریک، pH و زمان غوطه‌وری نمونه‌های زنگ زده در محلول‌های آماده‌سازی نمایش داده شده است.

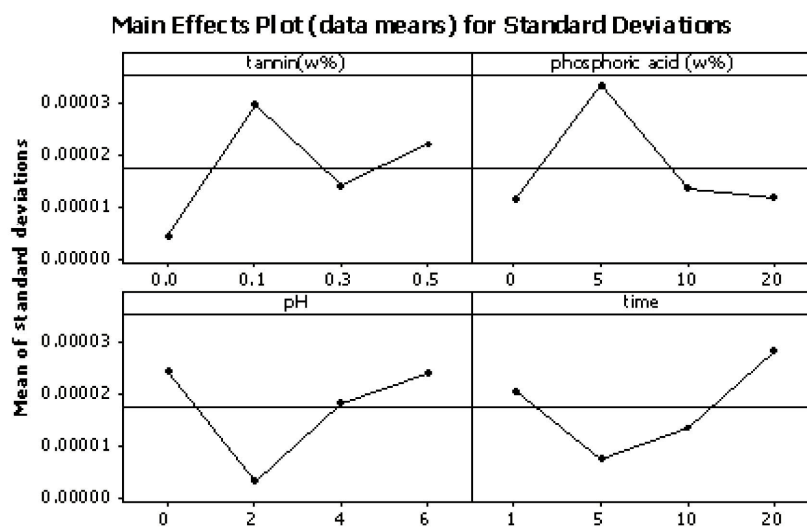
- 1- XRD: X-ray Diffraction
- 2- Siemens D500 Diffractometer
- 3- Perkin-Elmer

جدول ۵: نتایج آزمون پلاریزاسیون بر روی نمونه‌های زنگ زده آماده‌سازی شده در محلول‌های آبی حاوی تانین و اسید فسفریک.

شماره آزمایش	پتانسیل خوردگی نسبت به الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره (V)	چگالی جریان خوردگی (A/cm <sup>2</sup> )	بازده بازدارندگی (%) نسبت به فلز زنگ‌زده بدون آماده‌سازی
۱	-۰,۴۸	۵,۰۵×۱۰ <sup>-۶</sup>	۹۴,۴
۲	-۰,۵۲۶	۵,۸۶×۱۰ <sup>-۶</sup>	۹۳,۵
۳	-۰,۵۲۶	۱,۳۸×۱۰ <sup>-۵</sup>	۸۴,۷
۴	-۰,۶۱۱	۱,۳۴×۱۰ <sup>-۵</sup>	۸۵,۱
۵	-۰,۴۱۴	۳,۲۱×۱۰ <sup>-۵</sup>	۶۴,۳
۶	-۰,۴۸۳	۱,۱۶×۱۰ <sup>-۴</sup>	-۲۹,۱
۷	-۰,۲۷۱	۴,۰۰×۱۰ <sup>-۵</sup>	۵۵,۶
۸	-۰,۵۲	۱,۵۲×۱۰ <sup>-۵</sup>	۸۳,۱
۹	-۰,۵۳۱	۲,۲۹×۱۰ <sup>-۵</sup>	۷۴,۵
۱۰	-۰,۴۱۵	۴,۷۰×۱۰ <sup>-۵</sup>	۴۷,۸
۱۱	-۰,۴۵۱	۲,۵۷×۱۰ <sup>-۵</sup>	۷۱,۴
۱۲	-۰,۵۳۴	۱,۷۰×۱۰ <sup>-۵</sup>	۸۱,۱
۱۳	-۰,۵۴۵	۶,۹۲×۱۰ <sup>-۵</sup>	۲۳,۱
۱۴	-۰,۶۵۵	۱,۵۴×۱۰ <sup>-۵</sup>	۸۲,۹
۱۵	-۰,۴۷۷	۱,۸۵×۱۰ <sup>-۵</sup>	۷۹,۵
۱۶	-۰,۴۰۲	۲,۴۴×۱۰ <sup>-۵</sup>	۷۲,۹



شکل ۴: میانگین چگالی جریان خوردگی بر حسب متغیرهای درصد وزنی تانین، درصد وزنی اسید فسفریک، pH و زمان غوطه‌وری (ساعت) در سطوح مختلف بر روی نمونه‌های زنگ‌زده و آماده‌سازی شده در محلول آبی تانین و اسید فسفریک.



شکل ۵: انحراف معیار چگالی جریان خوردگی بر حسب متغیرهای درصد وزنی تانین، درصد وزنی اسید فسفریک، pH و زمان غوطه‌وری (ساعت) در سطوح مختلف بر روی نمونه‌های زنگ‌زده و آماده‌سازی شده در محلول آبی تانین و اسید فسفریک.

افزودن اسید فسفریک به میزان ۲۰-۱۰٪ وزنی به محلول آماده‌سازی تأثیر مثبت بر بازده بازدارندگی دارد. این مطلب با نتایج تحقیقات دیگران [۱۲] هم‌خوانی دارد. تشکیل لایه تبدیلی فسفات آهن در این محدوده درصد وزنی اسید فسفریک محتمل است. افزودن ۵٪ وزنی اسید فسفریک اثر منفی بیشتری بر بازده بازدارندگی نسبت به عدم حضور آن دارد. میزان ۵٪ وزنی اسید فسفریک برای تشکیل لایه فسفات آهن<sup>۱</sup> کافی نیست و تنها اثر منفی وجود یون هیدروژن در محیط سرعت واکنش کاتدی و به تبع آن

روند تغییرات متغیرها در سطوح مختلف در شکل‌های ۴ و ۵ نمایش داده شده است. با افزایش درصد وزنی تانین به محلول آماده‌سازی، چگالی جریان خوردگی افزایش می‌یابد و در درصد وزنی ۰٫۱ بیشترین چگالی جریان خوردگی حاصل می‌شود. در درصد‌های وزنی ۰٫۳، ۰٫۵، نیز اثر منفی این مواد بر روی آماده‌سازی سطوح فلزی زنگ‌زده مشخص می‌گردد. با افزایش درصد وزنی تانین از ۰٫۱ به ۰٫۳، احتمال افزایش ضخامت لایه تشکیل شده بر روی سطح ( تانات آهن III) بیشتر می‌گردد و این ترکیب نامحلول اثر حائلی بیشتری از خود نشان می‌دهد.

1- FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

شرایط بهینه پیشنهادی طراحی آزمایشات در آزمون پلاریزاسیون بر روی فلز زنگ زده به صورت زیر است:

محلولی فاقد تانین و ۰.۲٪ اسید فسفریک، در pH برابر با و زمان غوطه‌وری ۵ ساعت. بازده بازدارندگی محاسبه شده در این حالت برابر با ۹۷٪ می‌باشد. در شکل ۶ نمودار پلاریزاسیون فلز زنگ‌زده بدون آماده‌سازی در مقایسه با فلز زنگ‌زده آماده‌سازی در حالت بهینه فوق نمایش داده شده است.

### ۳-۲- نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی

در این بخش نتایج آنالیز سطحی بر روی نمونه زنگ‌زده بدون آماده‌سازی در مقایسه با نمونه آماده‌سازی در حالت بهینه از لحاظ بازده بازدارندگی در شکل ۷ نمایش داده شده است.

با توجه به شکل ۷ می‌توان تغییر شکل سطح لایه زنگ در اثر آماده‌سازی را مشاهده نمود. لایه زنگ پیش از آماده‌سازی بسیار متخلخل به نظر می‌رسد و لذا مانند یک غشای نیمه تراوا عمل می‌نماید و گونه‌های خورنده به راحتی می‌توانند از لایه زنگ عبور نموده و به سطح فولاد برسند. به نظر می‌رسد که لایه زنگ در حضور اسید فسفریک حل شده است و یک لایه تبدیلی فشرده‌تر بر روی سطح تشکیل شده است. این لایه به دلیل تراکم بیشتر اثر حائلی مناسبی در برابر گونه‌های خورنده نشان می‌دهد.

### ۳-۳- نتایج آزمون پراش پرتو ایکس

نتایج آزمون پراش پرتو ایکس فلز زنگ‌زده بدون آماده‌سازی در مقایسه با فلز زنگ‌زده آماده‌سازی شده در حالت بهینه از لحاظ بازده بازدارندگی در شکل ۸ نمایش داده شده است.

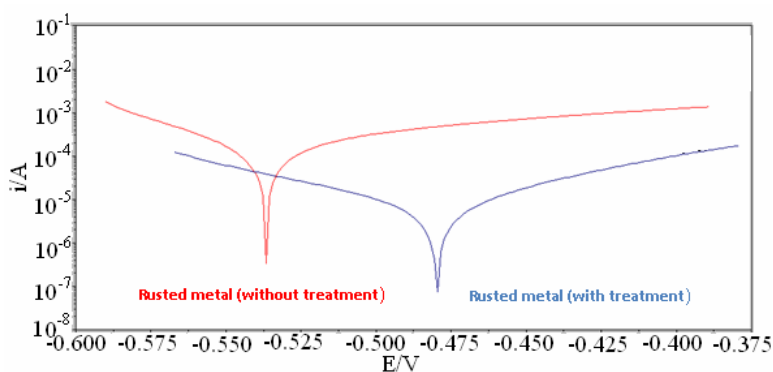
سرعت واکنش آندی را افزایش می‌دهد و چگالی جریان خوردگی سیستم افزایش می‌یابد.

بالاترین بازده بازدارندگی برای مخلوط اسید فسفریک و تانین‌ها بر روی فلز زنگ زده در pH برابر با ۲ حاصل می‌شود. روند تغییرات چگالی جریان خوردگی (i) بر حسب pH به صورت رابطه ۲ می‌باشد.

$$i_{pH=2} < i_{pH=4} < i_{pH=0} < i_{pH=6} \quad (2)$$

طبق تحقیقات انجام شده بر روی لایه‌های زنگ آماده‌سازی شده توسط محلول‌های آبی حاوی اسید فسفریک بیشینه بازده بازدارندگی این نوع محلول‌ها در pHهای بالاتر (در محدوده ۵-۶) حاصل می‌شود [۱۲]. از طرف دیگر، مطالعات انجام شده بر روی محلول‌های آماده‌سازی لایه زنگ بر پایه تانین نشان می‌دهد که بیشینه بازده بازدارندگی این محلول‌ها عموماً در pHهای پایین‌تر (در محدوده ۲-۰) حاصل می‌شود [۹]. بر این اساس رفتار بازدارندگی خوردگی مخلوط تانین و اسید فسفریک طبق رابطه ۲ بدین صورت توجیه می‌شود که حساسیت تانین‌ها به تغییرات pH شدیدتر از اسید فسفریک است. به عبارت دیگر، با افزایش pH مخلوط، بازده بازدارندگی تانین‌ها کاهش شدیدی نشان می‌دهد، که این امر ناشی از عملکرد نامناسب تانین‌ها در pHهای بالاتر و کاهش بازده بازدارندگی مخلوط می‌باشد.

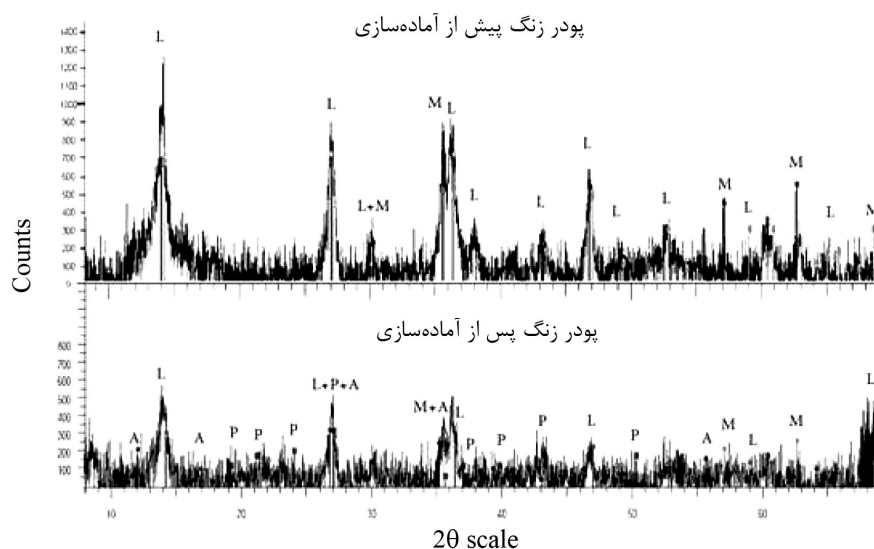
با حل شدن لایه زنگ، آهن سه ظرفیتی موجود در هیدروکسیدها و اکسی هیدروکسیدها به صورت یون آهن سه ظرفیتی به داخل محلول آماده‌سازی می‌آیند و احتمال تشکیل ترکیبات کمپلکس آهن سه ظرفیتی افزایش می‌یابد. در زمان غوطه‌وری ۵-۱ ساعت کمترین میزان چگالی جریان خوردگی حاصل می‌شود. در این مدت فلز زنگ‌زده زمان لازم جهت واکنش با اسید فسفریک و تانین را دارد.



شکل ۶: نمودار پلاریزاسیون فلز زنگ‌زده بدون آماده‌سازی در مقایسه با نمودار پلاریزاسیون فلز زنگ‌زده آماده‌سازی شده در محلول آبی حاوی ۰.۲٪ اسید فسفریک در pH=۲ و زمان غوطه‌وری ۵ ساعت.



شکل ۷: سطح فلز زنگ زده بدون آماده سازی در مقایسه با سطح فلز زنگ زده آماده سازی شده در محلول آبی حاوی ۲۰٪ اسید فسفریک در pH=2 و زمان غوطه‌وری ۵ ساعت. میزان بزرگنمایی تصویر به ترتیب ۲۰۰۰ برابر و ۵۰۰۰ برابر می‌باشد.



شکل ۸: طیف پراش پرتو ایکس پودر زنگ پیش از آماده سازی در مقایسه با پودر زنگ آماده سازی شده در محلول آبی حاوی ۲۰٪ وزنی اسید فسفریک و در pH برابر با ۲ و زمان غوطه‌وری نمونه‌ها برابر با ۵ ساعت.

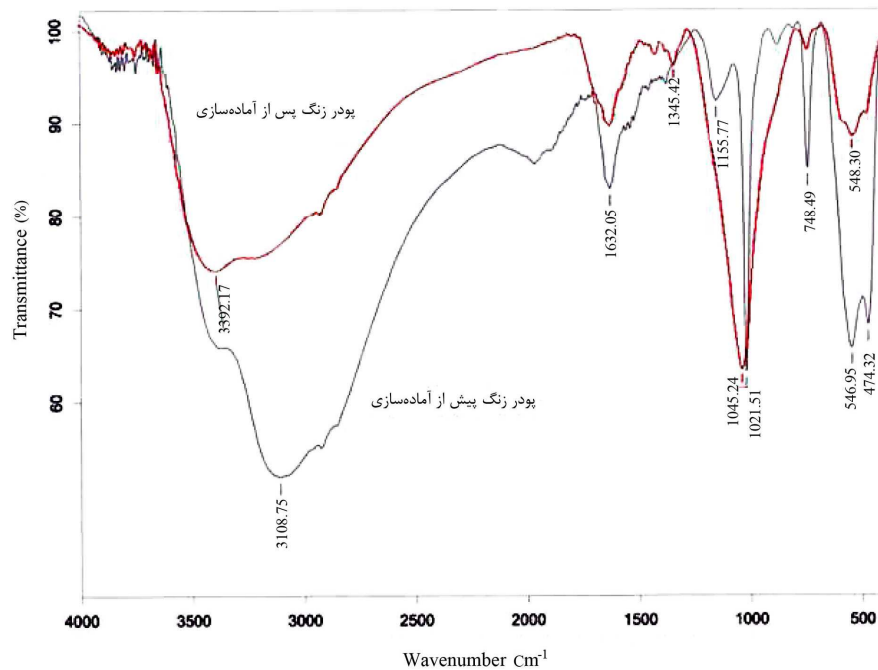
L:lepidocrocite( $\gamma$ -FeOOH),M:magnetite( $Fe_3O_4$ ),  
P: ( $FePO_4 \cdot 2H_2O$ ), A:Akaganeite( $\beta$ -FeOOH)

عایق جریان الکتریکی هستند.

تغییرات فازی که منجر به کاهش میزان فازهای هادی شود قادر به تشکیل لایه‌ای محافظ خواهد بود. با مقایسه طیف پراش پرتو ایکس نمونه آماده سازی شده در حالت بهینه با لایه زنگ پیش از آماده سازی می‌توان نتیجه گرفت که لپیدوکروسیت به عنوان واکنش پذیرترین فاز لایه زنگ با اسید فسفریک واکنش داده است و فازهای جدید تشکیل شده (خصوصاً  $FePO_4 \cdot 2H_2O$ ) هدایت الکتریکی کمتری نسبت به فازهای اولیه دارند.

مقایسه طیف پراش پرتو ایکس نمونه پودر زنگ و نمونه پودر زنگ آماده سازی شده نشان می‌دهد که بخشی از لپیدوکروسیت تبدیل به  $FePO_4 \cdot 2H_2O$  شده است. همچنین تشکیل آکاگانیت در محیط اسیدی حاوی NaCl امکان پذیر است. به هر میزان که هدایت پذیری الکتریکی محصولات خوردگی کم شود احتمال انجام شدن واکنش‌های الکتروشیمیایی بر روی لایه زنگ کاهش خواهد یافت. به عبارت دیگر سطح کمتری برای انجام واکنش کاتدی وجود خواهد داشت. فازهایی مانند مگنتیت و لپیدوکروسیت هادی و فازهای هماتیت و ژئوتیت





شکل ۹: طیف زیر قرمز پودر زنگ پیش از آماده‌سازی در مقایسه با پودر زنگ آماده‌سازی شده در محلول آبی حاوی ۲۰٪ وزنی اسید فسفریک و در pH برابر با ۲ و زمان غوطه‌وری نمونه‌ها برابر با ۵ ساعت.

واکنش پذیرترین فاز لایه زنگ می‌باشد و واکنش آن با اسید فسفریک سریع‌تر از مگنتیت می‌باشد. این مطلب با نتایج تحقیقات انجام شده توسط دیگران [۱۵] هم‌خوانی دارد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق آماده‌سازی لایه زنگ در محلول‌های آبی حاوی تانین و اسید فسفریک مورد بررسی قرار گرفت. همچنین توسط روش طراحی آزمایشات تاگوچی شرایط بهینه آماده سازی تعیین گردید. آزمون‌های آنالیز سطحی بر روی نمونه بهینه نشان داد که واکنش پذیرترین فاز لایه زنگ<sup>۱</sup> در واکنش با اسید فسفریک تبدیل به فسفات آهن شده است. آزمون پلاریزاسیون نشان داد که در حالت بهینه بازده بازدارندگی برابر با ۹۷٪ حاصل می‌شود. این مطلب نمایانگر آن است که فازهای جدید تشکیل شده بر روی لایه زنگ پس از آماده سازی، قادر به حفاظت از فلز زمینه هستند. این امر به دلیل کاهش نفوذپذیری لایه زنگ در اثر آماده‌سازی یا کاهش میزان هدایت‌پذیری الکتریکی لایه زنگ می‌باشد.

#### ۳-۴ نتایج آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز

طیف زیر قرمز مربوط به پودر زنگ بدون آماده‌سازی در مقایسه با پودر زنگ آماده‌سازی شده در حالت بهینه از لحاظ بازده بازدارندگی در شکل ۹ نمایش داده شده است.

در شکل ۹ آزمون طیف‌سنجی بر روی پودر زنگ مشاهده می‌گردد. پیک‌های جذب مشاهده شده در ۷۴۶، ۴۷۳، ۱۰۲۱ و  $1632\text{ cm}^{-1}$  از مشخصه‌های حضور  $\gamma\text{-FeOOH}$  هستند [۱۳]. پیک جذبی پهن مشاهده شده در محدوده  $2500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی O-H و حضور آب در محصولات خوردگی می‌باشد. همچنین پیک متوسط مشاهده شده در  $546\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حضور  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  می‌باشد. پیک شدید مشاهده شده مربوط به پودر زنگ آماده‌سازی شده در  $1045\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حضور فسفات آهن سه ظرفیتی  $\text{FePO}_4$  می‌باشد. همچنین در مقایسه با پودر زنگ پیک جذبی ۱۰۲۱، ۴۷۳ و  $749\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\gamma\text{-FeOOH}$  ناپدید شده است. این مطلب نمایانگر آن است که این فاز در واکنش با اسید فسفریک کاملاً حل شده است و یون‌های آهن سه ظرفیتی حاصله لایه‌ای از فسفات آهن سه ظرفیتی تشکیل داده‌اند. همچنین پیک جذبی  $545\text{ cm}^{-1}$  از هم‌پوشانی پیک‌های مربوط به فسفات آهن سه ظرفیتی و مگنتیت تشکیل شده است [۱۴] از مقایسه طیف‌های مربوط به پودر زنگ و پودر زنگ آماده‌سازی شده در حالت بهینه از لحاظ بازده بازدارندگی می‌توان نتیجه گرفت که فاز  $\gamma\text{-FeOOH}$

1- Lepidocrocite

## ۵- مراجع

1. A. Ghanbari, M. M. Attar, M. Mahdavian, Acetylacetonate complexes as new corrosion inhibitors in phosphoric acid media: Inhibition and synergism study. *Prog. Color Colorants Coat.* 2(2009), 115-122.
2. M. Mahdavian, Sh. Ashhari, Evaluation of corrosion inhibition of mercapto functional compounds for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution during immersion time. *J. Color Sci. Tech.* 4(2010), 65-70.
3. M. Mahdavian, A. R. Tehrani-Bagha, S. Ashhari, Study of anticorrosive behavior of a gemini cationic surfactant and its monomeric counterpart on mild steel in hydrochloric acid during immersion time. *J. Color Sci. Tech.* 4(2010), 1-7.
4. O. R. Pardini, J. I. Amalvy, A. R. Di Sarli, R. Romagnoli, V.F. Vetere, Formulation and testing of a waterborne primer containing chestnut tannin. *J Coat Technol.* 73(1993), 99-111.
5. G. Matamala, W. Smeltzer, G. Droguett, Use of tannin anticorrosive reaction primer to improve traditional coating systems. *Corros.* 50(1994), 270-275.
6. M. Stratmann, The atmospheric corrosion of iron - A discussion of the physico-chemical fundamentals of this omnipresent corrosion process. *Ber Bunsengers Phys. Chem.* 94(1990), 626-639.
7. J. A. Jaen, E. Garcia de Saldana, C. Hernandez, Characterization of reaction products of iron and aqueous plant extracts. *Hyperfine Interact.* 122(1999), 139-145.
8. J. Gust, J. Suwalski, Use of mossbauer spectroscopy to study reaction products of polyphenols and iron compounds. *Corros Sci.* 50(1994) 355-365.
9. A. R. Afidah, E. Rocca, J. Steinmetz, M. J. Kassim, Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods. *Corros Sci.* 50(2008), 1546-1550.
10. J. Gust, J. Bobrowicz, Sealing and anti-corrosive action of tannin rust converters. *Corros.* 49(1993), 24-30.
11. J. Gust, Application of infrared spectroscopy for investigation of rust phase component conversion by agents containing oak tannin and phosphoric acid. *Corros.* 47(1991) 453-457.
12. E. Almeida, D. Pereira, O. Figueiredo, V. M. M. Lobo, M. Morcillo- why the improved performance of phosphoric acid pretreatments under aluminium hydroxide addition, in Proceedings of the 12<sup>th</sup> Int. Corrosion Congress. Houston, (1993), 449.
13. M. Favre, D. Landlot, The influence of Gallic acid on the reduction of rust on painted steel surfaces. *Corrosion Sci.* 34(1993), 1481-1494.
14. C. A. Barrero, L. M. Ocampo, C. E. Arroyave, Possible improvements in the action of some rust converters. *Corrosion Sci.* 43(2001), 1003-1018.
15. S. Nasrazadani, The application of infrared spectroscopy to a study of phosphoric and tannic acids interactions with magnetite ( $Fe_3O_4$ ), goethite and lepidocrocite. *Corros Sci.* 39(1997) 1845-1859.