

بررسی خواص بازدارندگی باز شیف N', N- بیس [۲- (فنیل تیو) بنزیلیدن] ۱-، ۴- فنیلن دی آمین بر خوردگی فولاد ۳۱۰ در محیط اسیدی با استفاده از طراحی آزمایش و محاسبات کوانتومی

نرگس صائمی^۱، مهدی شبانی نوش آبادی^{۲*}، سعید معصوم^۳، عادل ریسی و انانی^۴

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران
^{۲،۳،۴} دانشیار دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

* نویسنده مسئول: m.shabani@kashau.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۴/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۱/۱۵

چکیده

با توجه به این که خوردگی فلز سالانه در جهان در صناعی مانند استخراج و فرآوری نفت و گاز، غذایی و دارویی خسارت های زیادی در رابطه با تعمیر و تعویض قطعات ایجاد می کند، یافتن روشی برای پیش گیری و یا کاهش خوردگی می تواند نقش موثری در کاهش هزینه های ناشی از آن داشته باشد. در سال های اخیر باز های شیف به عنوان بازدارنده های خوردگی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته اند. سهولت تهیه و اقتصادی بودن از بزرگ ترین مزیت های استفاده از آن هاست. به منظور بهینه کردن پارامترهای موثر بر کارایی بازدارنده، از روش طراحی آزمایش استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که باز شیف مورد استفاده اثر بازدارندگی خوبی روی سطح فولاد ۳۱۰ داشته است و با توجه به نمودارهای منحنی های سطح و کانتور، غلظت $M \times 10^{-3}$ ۲/۵، زمان غوطه وری ۱۲ ساعت و دمای ۶۵ درجه سانتی گراد به عنوان شرایط بهینه بازدارندگی به دست آمد. انجام آزمایش کاهش وزن در شرایط بهینه به دست آمده از طراحی آزمایش درصد بازدارندگی ۹۱/۱۷٪ را به دست داد. به منظور بررسی اثر ساختار مولکولی روی مکانیسم بازداری و اثر بازدارندگی ترکیب مورد مطالعه محاسبات کوانتومی به روش DFT با استفاده از تقریب B3LYP و مجموعه پایه $G(d, p) + 311 - 6$ و روش های نیمه تجربی AM_۱ و PM_۳ انجام گردید. استفاده از روش هایی مانند SEM و محاسبات کوانتومی، گامی در جهت تایید نتیجه های حاصل از روش کاهش وزن می باشد و صحت و اطمینان پژوهش را بهبود بخشید.

کلمات کلیدی: بازدارنده خوردگی، فولاد ۳۱۰، باز شیف، روش کاهش وزن، طراحی آزمایش، محاسبات کوانتومی؛

Investigation of Inhibitory Properties of N , N'- bis [2 - (Phenylthio) Benzylidene] - 1 ,4 - Phenylendiamine Schiff Base on 310 Steel Corrosion in Acidic Medium Using Experimental Design And Quantum Computing

N. Saemi¹, M. Shabani-Nooshabadi^{2*}, S. Masoum³, A. Reisi-Vanani⁴

¹ MSc. Student, Department of Chemistry, University of Kashan, Kashan, Iran

^{2, 3, 4} Associate Professor, Department of Chemistry, University of Kashan, Kashan, Iran

* Corresponding Author: .shabani@kashanu.ac.ir

Submission: 2017, 07, 16 Acceptance: 2018, 04, 04

Abstract

Due to the fact that metal corrosion annually in the world in industries such as extraction and processing of oil and gas, food and pharmaceutical creates much damage in connection with the repair and replacement parts, finding a method for preventing or reducing corrosion can play an important role in reduce the cost of it. In recent years, Schiff bases have been considered by researchers as corrosion inhibitors. Ease of preparation and being economical are the biggest advantages of using them. Experimental design was used to optimize the effective parameters on inhibitory performance. The results showed that the Schiff base had a good inhibitory effect on the 310 steel surface and according to the curves of surface and contour, concentrations of 2.5×10^{-3} M, 12-hour immersion time and 65 °C were obtained as optimal conditions of inhibition. Performing a weight loss test in optimum conditions obtained from the experimental design, the inhibition efficiency of 91.17% was achieved. In order to investigate the effect of molecular structure on the inhibition mechanism and the inhibitory effect of the compound, the quantum computation by DFT method was performed using the approximation of B3LYP and the base set (d, p) 6-311+G and the quasi-experimental methods AM₁ and PM₆. Using methods such as SEM and quantum computing is a step in confirming the results of the weight loss method and improving the reliability of the research.

Keywords: Corrosion inhibitor, Steel 310, Schiff base, Weight loss method, Experimental design, Quantum computing;

۱ - مقدمه

برخلاف حفاظت کاتدی، حفاظت آنودی یک روش نسبتاً جدید است و اولین بار در سال ۱۹۵۴ پیشنهاد شده است. به طور خلاصه، حفاظت آنودی بر اساس تشکیل یک پوسته محافظ روی فلزات با اعمال جریان‌های آنودی می‌باشد. ممکن است این گونه به نظر برسد که با اعمال جریان آنودی به یک فلز، سرعت انحلال فلز افزایش پیدا کند. در واقع اگر به دقت، جریان آنودی به این فلزها اعمال شود، با تشکیل یک لایه بی‌اثر روی سطح فلز، فلز غیرفعال شده و سرعت انحلال آن به شدت کاهش می‌یابد.

با توجه به این که خوردگی فلزها سالانه در جهان در صنایع مختلف مانند صنایع استخراج و فرآوری نفت و گاز و نیز در صنایع غذایی و دارویی خسارت‌های زیادی در رابطه با تعمیر و تعویض قطعات ایجاد می‌کند، یافتن روشی برای پیش‌گیری و یا کاهش خوردگی می‌تواند نقش موثری در کاهش هزینه‌های ناشی از آن داشته باشد. این در حالی است که در برخی صنایع و حتی در زندگی روزمره از پدیده خوردگی جهت رفع برخی از مشکل‌ها استفاده می‌شود [۱]. برای مثال شستشوی واحد‌های صنعتی با استفاده از محلول‌های شیمیایی خورنده برای زدودن لایه‌ها، رسوب‌ها و اکسیدها که به اصطلاح به آن اسیدشویی گفته می‌شود. اسیدشویی چاه‌های نفت و پوسته زدایی با اسید از موارد کاربرد مواد خورنده در صنعت می‌باشد که در آن فلزها و آلیاژهای آن‌ها در معرض خوردگی اسیدی قرار می‌گیرند. تماس اسید با لوازم کار و دستگاه‌ها می‌تواند بسیار خطرناک باشد. اما در بسیاری از موارد ممانعت‌کننده‌های خوردگی به منظور جلوگیری یا کاهش نرخ خوردگی مواد فلزی در محیط‌های اسیدی، به طور گسترده‌ای در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲].

بازدارنده‌ها موادی هستند که وقتی به مقادیر کم به یک محیط خورنده اضافه می‌شوند، سرعت خوردگی را کاهش دهند. بازدارنده‌های زیادی با ترکیب‌های مختلف موجود می‌باشند. اکثر این مواد با آزمایش‌های تجربی پیدا شده و اصلاح یافته‌اند و بسیاری از آن‌ها با نام‌های تجاری عرضه می‌گردند و ترکیب شیمیایی آن‌ها مخفی نگه داشته می‌شود به همین دلیل فرآیند حفاظت این روش به طور کامل مشخص و روشن نیست [۳]. کاربرد این مواد جلوگیری از خوردگی فلزات مختلف همچون فولاد نرم، فولاد زنگ‌نزن، مس و آلومینیوم می‌باشد. مشکل اصلی این فلزها خوردگی آن‌ها در محلول‌های اسیدی و محیط‌های

خورنده می‌باشد. یکی از محیط‌های خورنده هیدروکلریک اسید است که در غلظت‌های گوناگون به عنوان کارآمدترین اسید، جهت شستشوی لوله‌ها، ظرف‌ها و در فرآوری محصول‌های نفتی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴]. بازهای شیف گروهی از ترکیبات آلی هستند که دارای گروه عاملی $C=N-R$ باشند. ترکیبات باز شیف از واکنش تراکمی یک آمین با یک آلدهید یا کنون به دست می‌آیند. حضور گروه‌های ایمینی و حلقه‌های آروماتیک در این ترکیبات دلیل مفید بودن آن‌ها می‌باشد. در سال‌های اخیر این ترکیبات به عنوان بازدارنده‌های خوردگی مورد توجه پژوهش‌گران قرار گرفته‌اند. سهولت تهیه و اقتصادی بودن بازهای شیف از بزرگ‌ترین مزیت‌های استفاده از آن‌هاست.

بهینه‌سازی شرایط آزمایشگاهی و یا متغیرهای دستگاهی، یکی از نیازهای امروزه صنایع بوده که می‌توان از برنامه‌های کاربردی کمومتریکس برای این منظور استفاده کرد که منجر به تقویت کارایی یک سیستم می‌شود [۵-۸]. در گذشته برای بهینه‌سازی از روش تک متغیره یا بررسی تاثیر تنها یک عامل در یک زمان بر روی پاسخ آزمایشگاهی استفاده می‌شد. به عبارت دیگر، تمام پارامترهای موثر بر اندازه‌گیری، ثابت نگه داشته شده و تنها یک عامل تغییر یافته و اثر آن بر پاسخ آزمایشگاهی بررسی می‌گردید. مهم‌ترین عیب این گونه بهینه‌سازی متغیرها به صورت مجزا، نادیده گرفتن تاثیر متقابل پارامترها روی یکدیگر می‌باشد. در نتیجه این روش تاثیر کامل پارامترها بر روی پاسخ را نشان نمی‌دهد. هم‌چنین این روش سبب افزایش تعداد آزمایش‌ها و در نتیجه افزایش هزینه، زمان و مصرف مواد شیمیایی می‌گردد [۹]. استفاده از طراحی آزمایش منجر به کسب بیش‌ترین اطلاعات با حداقل تعداد آزمایش‌ها از یک سیستم شیمیایی می‌باشد. در این روش فاکتورهای موثر بر پاسخ تا حد امکان غربال می‌شوند. نکته بعدی پیدا کردن سطح فاکتورهای گزینش شده است که بهترین پاسخ را به وجود می‌آورند. کم کردن زمان از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است که به کمک روش‌های طراحی آزمایش می‌توان به این مهم دست یافت. به منظور بهینه‌سازی تجزیه‌ای از روش‌های آماری چند متغیره استفاده می‌شود. مناسب‌ترین روش چند متغیره استفاده شده روش سطح پاسخ می‌باشد. اما قبل از استفاده از این روش، به منظور دستیابی به تمامی متغیرهای موثر بر پاسخ آزمایشگاهی و سپس بررسی تاثیر هم‌زمان متغیرهای موثر، لازم است که یک یا چند روش طراحی آزمایش مناسب

انتخاب شود. روش های طراحی آزمایش مختلفی به منظور بهینه سازی هم زمان پارامترهای آزمایشگاهی معرفی گردیده اند. از جمله این روش ها می توان به طراحی پلاکت بورمن، طراحی داهلرت، طراحی فاکتوریال، طراحی مرکب مرکزی (CCD) اشاره نمود [۱۰]. در این پژوهش از روش طراحی مرکب مرکزی استفاده شده است.

در طی سال های اخیر، محاسبات شیمی کوانتومی برای بررسی نحوه ی عملکرد بازدارنده ها متداول شده است. اطلاعات فراوانی را می توان از مطالعات کوانتومی درباره ی ویژگی های کیفی مولکول به دست آورد. نوع گروه ها، استخلاف های متصل به آن ها، شکل مولکول، چگونگی برقراری پیوند در مولکول و گروه های استخلافی، ساختمان الکترونی، و واکنش پذیری از جمله اطلاعاتی هستند که می توان از مطالعات کوانتومی به دست آورد. یکی از اطلاعاتی که از این روش می توان به دست آورد، در مورد بالاترین اربیتال مولکولی اشغال شده و پایین ترین اربیتال مولکولی اشغال نشده می باشد. بیرونی ترین اربیتال های حاوی الکترون که می توانند به الکترون دهنده عمل کنند، اربیتال های HOMO نامیده می شوند. اربیتال های HOMO بالاترین انرژی را دارا هستند و انرژی (E_{HOMO}) HOMO به طور مستقیم با پتانسیل یونی شدن در ارتباط است [۱۱]. داخلی ترین اربیتال بدون الکترون که می تواند به صورت پذیرنده الکترون عمل کند، اربیتال LUMO نامیده می شود. اربیتال های LUMO پایین ترین انرژی را دارا هستند و انرژی (E_{LUMO}) LUMO به طور مستقیم با الکترون خواهی در ارتباط است. از روی اختلاف انرژی بین اربیتال های HOMO و LUMO می توان به میزان پایداری مولکول پی برد. اختلاف زیاد بین انرژی این دو اربیتال، نشان دهنده ی پایداری زیاد مولکول در واکنش های شیمیایی است. کمیت دیگری که در این روش بررسی می شود، کمیت ممان دوقطبی (μ) می باشد. ممان دوقطبی میزان قطبش پذیری یک پیوند کوالانسی قطبی را نشان می دهد. ممان دوقطبی کل مولکول از جمع برداری بردار های ممان دوقطبی پیوند های جداگانه حاصل می گردد [۱۲].

برهم کنش های شیمیایی به صورت الکتروستاتیک (قطبی) یا اربیتال (کوالانسی) هستند. بارهای الکتریکی در مولکول موجب برهم کنش های الکتروستاتیک در مولکول می شوند. دانسیته الکترونی منطقه ای یا بار ها، در برهم کنش شیمیایی و ویژگی های شیمی فیزیکی ترکیب ها مهم هستند. بنابراین پارامترهایی که بر

اساس بار هستند به عنوان شاخص های واکنش پذیری شیمیایی یا پیش بینی برهم کنش های بین مولکولی ضعیف به کار می روند. بسته به روش مورد استفاده برای تعیین حدود بین یک اتم و اتم دیگر چندین روش برای تخمین بارهای جزئی وجود دارد. تحلیل جمعیتی مولیکن، اغلب برای محاسبه توزیع بار در مولکول استفاده می شود. این کمیت های عددی به راحتی به دست آمده و درک رابطه ی بین ساختار و واکنش پذیری مولکول را فراهم می سازد. تعیین بارهای اتمی برای توصیف قطبیت مولکولی مولکول ها مفید می باشند [۱۱].

در این پژوهش از نظریه ی تابعیت چگالی و روش های نیمه تجربی PM_6 و AM_6 برای انجام محاسبات کوانتومی استفاده شده است. DFT یکی از روش های از اساس می باشد. روش های از اساس نشان می دهند که محاسبات کوانتومی بر اساس اصول اولیه و اساسی انجام شده و هیچ گونه داده تجربی در محاسبات استفاده نشده است. در این نظریه، انرژی و تمام خواص مولکولی دیگر یک مولکول در حالت پایه به وسیله ی چگالی احتمال الکترون تعیین می شود [۱۳].

هدف از انجام این پژوهش بررسی بازدارنده های موثر در فرآیند خوردگی می باشد. بدین منظور از باز شیف N,N' - بیس [۲ - (فنیل تیو) بنزیلین] ۱، ۴ - فنیل دی آمین به دلیل داشتن زوج الکترون گوگرد و نیتروژن قادر به ایجاد پیوند با سطح فولاد بوده که برقراری این پیوند سبب ممانعت از خوردگی فلز می باشد. با استفاده از قابلیت های کمومتریکی می توان برخی از متغیرهای موثر بر خوردگی را به طور همزمان با تعداد آزمایش محدود بررسی کرد و بهترین بازده عمل آن ها را به دست آورد. با استفاده از محاسبات کوانتومی نیز می توان پارامترهایی نظیر E_{HOMO} ، μ ، ΔE ، E_{LUMO} و پارامترهای مربوط به بار مولیکن را به دست آورد. در پایان از روش تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ نیروی اتمی جهت بررسی سطح و تایید عملکرد مناسب بازدارنده ها استفاده شد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مشخصات آلیاژ استفاده شده

فولاد زنگ نزن ۳۱۰ از دسته آلیاژهای آستینیتی است و ترکیب درصد عنصرهای موجود در این آلیاژ در جدول ۱ ذکر شده است.

جدول ۱- ترکیب درصد عنصرهای موجود در فولاد زنگ نزن ۳۱۰

عنصر	Cr	Ni	S	Mn	P	Si	C	Fe
درصد وزنی	۲۴/۰۰-۲۶/۰۰	۱۹/۰۰-۱۹/۱۲	۰/۰۳۰	۲/۰۰	۰/۰۴۵	۱/۵۰	۰/۲۵۰	بقیه

در این روابط m_1 وزن قطعه قبل از خوردگی (mg)، m_p وزن قطعه پس از خوردگی (mg)، S سطح کل قطعه (cm^2)، t زمان غوطه‌وری (s) ثانیه، V_{corr}^0 و V_{corr} به ترتیب سرعت‌های خوردگی قطعات فلزی در غیاب و حضور بازدارنده است.

۲-۴- بهینه‌سازی متغیرهای موثر بر پاسخ بازدارنده با استفاده

از روش طراحی آزمایش

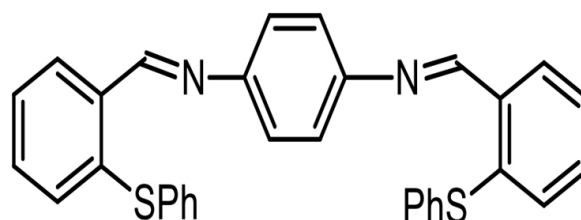
به منظور ارزیابی مناسب رفتار الکتروشیمیایی بازدارنده مورد مطالعه، تاثیر فاکتورهای موثر بر بازدارندگی بازشیف شامل غلظت، زمان غوطه‌وری و دما که گستره‌ی انتخابی برای هر یک از پارامترهای فوق به ترتیب برابر با $5 \times 10^{-3} - 2/5 \times 10^{-3}$ M، $0/5 - 12$ h و $25 - 65^\circ\text{C}$ انتخاب شد، مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی، از طراحی آزمایش و روش RCCD برای بهینه‌سازی هم‌زمان عوامل مختلف استفاده گردید. طراحی آزمایش با استفاده از نرم افزار Minitab انجام شد و سپس مقدار بهینه هر یک از پارامترها توسط آنالیز گرافیکی و با استفاده از این نرم افزار به صورت منحنی سطح و کانتور استخراج گردید.

۲-۵- مطالعات کوانتومی

به منظور بررسی اثر ساختار مولکولی روی مکانیسم بازدارندگی و اثر بازدارندگی ترکیبات مورد مطالعه محاسبات کوانتومی انجام گردید. محاسبات کوانتومی به روش DFT با استفاده از تقریب B3LYP و مجموعه پایه‌ی $6-311 + G(d, p)$ و روش‌های نیمه تجربی AM_۱ و PM_۳ انجام شد. شکل مولکول‌های مورد بررسی با استفاده از نرم افزار Gauss view رسم شد. تمام محاسبات کوانتومی انجام شده در این تحقیق با استفاده از برنامه‌ی Gaussian 2003 انجام گردید. پارامترهای کوانتومی از قبیل انرژی بالاترین اربیتال مولکولی اشغال شده E_{HOMO} ، انرژی پایین‌ترین اربیتال مولکولی اشغال نشده E_{LUMO} و ممان دوقطبی بازدارنده‌ها و پارامترهای مربوط به بار مولیکن از نتایج محاسبات استخراج شد.

۲-۲- مشخصات باز شیف مورد استفاده

ساختار مولکول باز شیف N,N'-بیس [۲- (فنیل تیو) بنزیلیدن] ۱، ۴-، فنیلن دی آمین با فرمول کلی $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$ و جرم مولکولی ۵۰۰ gr/mol در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختار مولکولی بازدارنده

۲-۳- روش انجام آزمایش کاهش وزن

نمونه‌های فلزی آماده شده با ترازوی تجزیه‌ای با دقت ۰/۰۱ میلی گرم وزن شد. نمونه توسط سیم‌های پلاستیکی مقاوم در برابر محیط‌های خورنده در ۱۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۶ مولار (شاهد) و محلول‌های حاوی غلظت‌های متفاوت بازدارنده و غلظت ثابت اسید منتقل و غوطه‌ور نگه داشته شد. تمام مراحل برای همه‌ی نمونه‌ها یکسان بود و هر آزمایش حداقل سه بار تکرار شد. این آزمایش‌ها در زمان‌های مختلف غوطه‌وری انجام شد. نمونه‌ها پس از شستشو و خشک شدن، دوباره توزین شده و اختلاف وزن نمونه قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول ثبت گردید. این اختلاف وزن معادل با میزان خورده شدن نمونه می‌باشد. با استفاده از روابط ۱ و ۲ سرعت خوردگی و درصد بازدارندگی (IE%) محاسبه شد.

$$V_{\text{corr}} = \frac{m_1 - m_2}{S.t} \quad (1)$$

$$IE\% = \left(1 - \left(\frac{V_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}^0} \right) \right) \times 100 \quad (2)$$

۳- نتایج و بحث

۱- ۳- بهینه سازی متغیرهای موثر بر پاسخ بازدارنده با استفاده از روش طراحی آزمایش

به منظور بررسی تاثیر عوامل مختلف موثر بر پاسخ بازدارنده (درصد بازدارندگی محاسبه شده از نتایج کاهش وزن) از طراحی آزمایش و روش RCCD استفاده شد. فاکتورهای موثر بر بازدارندگی باز شیف شامل غلظت بازدارنده (F_1)، زمان غوطه وری (F_2) و دما (F_3) می باشد. گستره ی انتخابی برای هر یک از پارامترهای فوق به ترتیب برابر با $M = 10 \times 10^{-3} - 2/5 \times 10^{-3}$ ، $h = 12 - 0/5$ و $^{\circ}C = 25 - 65$ می باشد. بنابراین تعداد فاکتورها برابر ۳ بوده و با در نظر گرفتن ۳ نقطه تکراری و با استفاده از رابطه $N = 2^f + 2f + r$ ، تعداد کل آزمایش های طراحی شده برابر ۱۷ خواهد بود (با توجه به انحلال ناپذیری باز شیف از غلظت های بالاتر از $M = 2/5 \times 10^{-3}$ استفاده نشد). سطوح انتخاب شده هر یک از فاکتورها به صورت کدبندی واقعی در جدول ۲ نشان داده شده است.

به این ترتیب طراحی آزمایش با استفاده از نرم افزار Minitab انجام و مقادیر بهینه هر یک از پارامترها با استفاده از نرم افزار Minitab به صورت نمودارهای سطح و کانتور به دست آمد. جدول طراحی شده توسط روش RCCD برای سه فاکتور غلظت، زمان غوطه وری و دما را در جدول ۳ نشان داده شده است. به منظور بررسی بهتر طراحی آزمایش، نمودارهای منحنی سطح و کانتور توسط نرم افزار Minitab ترسیم می شوند. مقادیر بهینه تخمین زده شده توسط منحنی پاسخ و نمودار کانتور به دست آمده از مدل طراحی شده توسط CCD به ترتیب در شکل ۲ - الف و ب نشان داده شده است. اطلاعات استخراج شده از این نمودارها نشان می دهد زمانی که هر سه فاکتور در بالاترین مقدار مورد نظر قرار دارند بیش ترین درصد بازدارندگی حاصل گردیده است. از

آن جایی که شرایط عملی برای افزایش بیشتر پارامترهای فوق امکان پذیر نبود به حدود مقادیر فوق کفایت داده شد. همان طور که در شکل ۲ دیده می شود با پررنگ تر شدن نواحی به مناطقی که در آن هریک از فاکتورها بهترین سطح پاسخ را می دهند نزدیک می شویم. در شکل های کانتور به دست آمده با در نظر گرفتن هر یک از عوامل به صورت کددار شده با اتصال نقاط مرکزی هر یک از پررنگ ترین نواحی به محور مربوط به هر فاکتور می توان به سطوح کددار بهینه مربوط به هر فاکتور دست یافت. پس از دستیابی به مقادیر کددار بهینه، مقادیر واقعی با استفاده از جدول ۱ به دست می آید. بر طبق نتایج به دست آمده از نمودار سطوح مقادیر بهینه هر یک از فاکتورها در جدول ۴ خلاصه گردیده است. با بدست آوردن شرایط بهینه برای سه فاکتور غلظت، زمان غوطه وری و دما با انجام آزمایش کاهش وزن در شرایط بهینه، مقدار درصد بازدارندگی ۹۱/۱۷٪ به دست آمد که بیشترین مقدار ممکن می باشد.

۲- ۳- بررسی نتایج حاصل از مطالعات کوانتومی

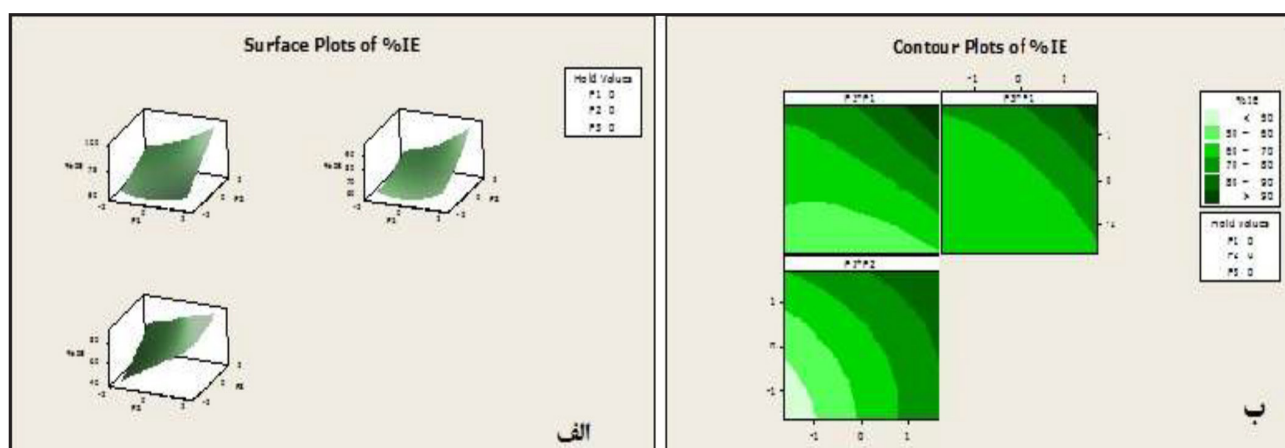
یکی از پارامترهای مهم در کاهش سرعت خوردگی و موثر در بازدارندگی بازدارنده ها، ساختار مولکول های بازدارنده، نوع گروه ها و استخلاف های متصل به آن ها و شکل فضایی بازدارنده ها می باشد. یکی از روش های کوانتومی برای بررسی ساختار بازدارنده ها و بررسی انرژی پایین ترین اربیتال مولکولی اشغال نشده و بالاترین اربیتال اشغال شده در بازدارنده ها استفاده از نرم افزار Gaussian 2003 به روش DFT و با استفاده از تقریب B3LYP و مجموعه پایه $6-311++G^*$ می باشد. پارامترهای کوانتومی محاسبه شده از قبیل انرژی بالاترین اربیتال مولکولی اشغال شده (E_{HOMO}) و پایین ترین اربیتال مولکولی اشغال نشده (E_{LUMO}) و ممان دو قطبی باز شیف مورد استفاده در جدول ۵ آورده شده است.

جدول ۲- سطوح انتخابی پارامترهای موثر بر پاسخ بازدارنده با استفاده از روش طراحی RCCD

سطوح کدبندی شده					پارامترهای موثر	
-۱/۶۸	-۱	۰	+۱	+۱/۶۸	نام پارامتر	
5×10^{-5}	10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-3}	$2/5 \times 10^{-3}$	F_1	غلظت (M)
۰/۵	۱	۳	۶	۱۲	F_2	زمان غوطه وری (h)
۲۵	۳۵	۴۵	۵۵	۶۵	F_3	دما ($^{\circ}C$)

جدول ۳ - جدول طراحی شده توسط روش RCCD برای سه فاکتور غلظت، زمان غوطه وری و دما

شماره آزمایش	فاکتور ۱	فاکتور ۲	فاکتور ۳	تغییرات وزن شاهد (mg)	تغییرات وزن بازدارنده (mg)	سرعت خوردگی شاهد (mm/year)	سرعت خوردگی بازدارنده (mm/year)	درصد بازدارندگی
۱	+۱	+۱	+۱	۵۳/۱۰	۵/۷۶	۹۸/۷۱	۱۰/۷۰	۸۹/۱۵
۲	+۱	+۱	-۱	۱۱/۷۶	۲/۵۷	۲۱/۸۶	۴/۷۷	۷۸/۱۴
۳	+۱	-۱	+۱	۳/۹۷	۱/۰۷	۴۴/۳۰	۱۱/۹۴	۷۳/۰۴
۴	+۱	-۱	-۱	۱/۴۴	۰/۶۶	۱۶/۰۶	۷/۳۶	۵۴/۱۶
۵	-۱	+۱	+۱	۵۳/۰۰	۱۳/۷۴	۹۸/۵۲	۲۵/۵۴	۷۴/۲۰
۶	-۱	+۱	-۱	۸/۹۱	۲/۸۰	۱۶/۵۶	۵/۲۰	۶۸/۵۷
۷	-۱	-۱	+۱	۴/۹۱	۱/۷۲	۵۴/۷۹	۱۹/۱۹	۶۴/۹۶
۸	-۱	-۱	-۱	۱/۱۵	۰/۵۳	۱۲/۸۳	۵/۹۱	۵۳/۹۱
۹	+۱/۶۸	۰	۰	۱۰/۸۸	۰/۸۵	۴۰/۴۶	۳/۱۶	۹۲/۱۸
۱۰	-۱/۶۸	۰	۰	۱۱/۰۰	۴/۲۸	۴۰/۹۰	۱۵/۹۱	۶۱/۰۹
۱۱	۰	+۱/۶۸	۰	۴۶/۰۴	۸/۰۰	۴۲/۸۱	۷/۴۳	۸۲/۶۲
۱۲	۰	-۱/۶۸	۰	۱/۱۰	۰/۵۴	۲۴/۵۵	۱۲/۰۵	۵۰/۹۰
۱۳	۰	۰	+۱/۶۸	۵۳/۱۸	۱۱/۸۲	۱۹۷/۷۷	۴۳/۹۵	۷۷/۷۷
۱۴	۰	۰	-۱/۶۸	۲/۸۶	۱/۱۱	۱۰/۶۳	۴/۱۲	۶۱/۱۸
۱۵	۰	۰	۰	۱۰/۷۹	۳/۶۳	۴۰/۱۲	۱۳/۴۹	۶۶/۳۵
۱۶	۰	۰	۰	۱۱/۱۲	۳/۶۵	۴۱/۳۵	۱۳/۵۷	۶۷/۱۷
۱۷	۰	۰	۰	۱۰/۶۲	۳/۸۵	۳۹/۴۹	۱۴/۳۵	۶۳/۷۴



شکل ۲ - نمودارهای منحنی سطح (الف) و منحنی کانتور (ب) پارامترهای موثر بر بازدارندگی بازدارنده

جدول ۴ - مقادیر بهینه شده پارامترهای موثر بر میزان بازدارندگی بازدارنده

پارامترها	مقادیر بهینه ی کد بندی شده	مقادیر بهینه ی واقعی
F_1 غلظت (M)	+۱/۶۸	$۲/۵ \times ۱۰^{-۳}$
F_2 زمان غوطه وری (h)	+۱/۶۸	۱۲
F_3 دما ($^{\circ}C$)	+۱/۶۸	۶۵

جدول ۵ - پارامترهای کوانتومی محاسبه شده حاصل از روش های AM_1 و PM_6 ، B3LYP/6-311+G (d,p)

پارامتر	روش	AM_1	PM_6	B3LYP/6-311+G(d,p)
E_{HOMO} (Ha)		۰/۲۸۸۷۳	۰/۳۰۲۳۴	۰/۲۰۷۷۴
E_{LUMO} (Ha)		۰/۰۲۹۶۵	۰/۰۴۳۷۹	۰/۰۸۰۵۲
ΔE (ev)		۰/۲۵۹۰۸	۰/۲۵۸۵۵	۰/۱۲۷۲۲
μ (D)		۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۷	۰/۲۰۹۸

بردارهای ممان دو قطبی پیوندهای جداگانه حاصل می شود. مقدار ممان دوقطبی محاسبه شده از سه روش فوق برای بازدارنده بسیار کم می باشد که احتمالاً به دلیل ساختار متقارن مولکول باز شیف است. بردارهای ممان دوقطبی ایجاد شده بر روی مولکول یکدیگر را خنثی کرده، بنابراین مقدار ممان دوقطبی کل که بر آیند بردارهای ممان دوقطبی بر روی مولکول می باشد کوچک می شود. قطبش پذیری مولکول باز شیف می تواند مربوط به حضور حلقه های بنزن و اتم های الکترون دهنده در ساختار باز شیف باشد. با توجه به اینکه دو روش AM_1 و PM_6 روش های نیمه تجربی هستند نتایج به دست آمده از آنها با همدیگر مطابقت خوبی دارند ولی چون روش B3LYP یک روش کاملاً کوانتومی بوده و به طور معمول نتایج حاصل از آن اعتبار بالاتری نسبت به روش های نیمه تجربی دارد، داده های به دست آمده در این تحقیق از روش B3LYP مناسب بودن مولکول باز شیف را برای مقاصد خوردگی تایید می کند.

ساختار بهینه شده مولکول باز شیف مورد مطالعه در شکل ۳ و ساختار اربیتال های HOMO و LUMO مولکول در شکل ۴ نشان داده شده است.

در جدول ۶ پارامترهای بار مولیکن نشان داده شده است. پارامترهای $q_i(N)$ ، $q_i(N+1)$ و $q_i(N-1)$ به ترتیب مقدار بار مولیکن اتم i ، در حالت خنثی، کاتیون و آنیون می باشد. پارامتر $f(f)$ ، محل های

E_{HOMO} اغلب نشان دهنده ی توانایی دهنده گی الکترون است و درصد بازدارندگی با افزایش مقدار E_{HOMO} افزایش می یابد. مقادیر زیاد E_{HOMO} نشان دهنده ی آن است که مولکول تمایل به دادن الکترون به مولکول های پذیرنده ی مناسب با اربیتال های مولکولی خالی با انرژی کم دارد. افزایش در مقادیر E_{HOMO} باعث می شود انتقال الکترون از بازدارنده به اربیتال های خالی فلز راحت تر صورت بگیرد. داخلی ترین اربیتال فاقد الکترون که می تواند به صورت پذیرنده الکترون عمل کند اربیتال LUMO نامیده می شود. اربیتال LUMO پایین ترین انرژی را دارا هستند و انرژی LUMO (E_{HOMO}) به طور مستقیم با الکترون خواهی در ارتباط است. از روی اختلاف انرژی بین اربیتال های HOMO و LUMO می توان به میزان پایداری مولکول پی برد. اختلاف زیاد بین انرژی این دو اربیتال نشان دهنده ی پایداری زیاد مولکول در واکنش های شیمیایی است بنابراین فاصله ی انرژی بین E_{HOMO} و E_{LUMO} ($\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$) پارامتر دیگری است که مقادیر کم آن موجب افزایش در اثر بازدارندگی مولکول می شود. همان طور که در جدول مشخص است، مقادیر کم ΔE نشان می دهد که بازدارنده اثر بازدارندگی خوبی نشان می دهد.

کمیت دیگری که در این روش بررسی می شود ممان دوقطبی (μ) می باشد. ممان دو قطبی میزان قطبش پذیری یک پیوند کووالانسی قطبی را نشان می دهد. ممان دوقطبی کل مولکول از جمع برداری

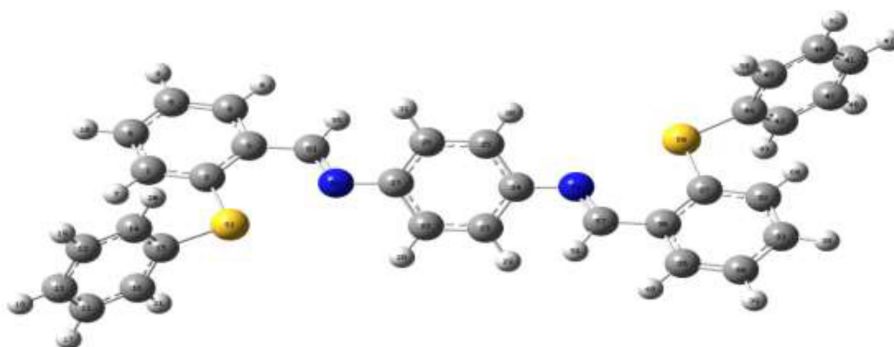
$$f_i(\vec{r})^- = q_i(N) - q_i(N-1) \quad (۵)$$

همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود اتم‌های کربن متصل به گوگرد ($C_{\gamma\gamma}$ و $C_{\gamma\gamma}$) بالاترین مقدار $f(\vec{r})^+$ را دارا می‌باشند بنابراین بهترین مکان برای حمله نوکلئوفیلی هستند. هم‌چنین اتم‌های گوگرد ($S_{\delta\delta}$ و $S_{\delta\delta}$) و کربن‌های متصل به آن‌ها ($C_{\gamma\gamma}$ و $C_{\gamma\gamma}$) دارای بالاترین مقدار $f(\vec{r})^-$ می‌باشند که بهترین مکان برای حمله الکتروفیلی محسوب می‌شوند، پس در نتیجه جذب مولکول روی سطح فلز از طریق این قسمت از مولکول صورت می‌گیرد.

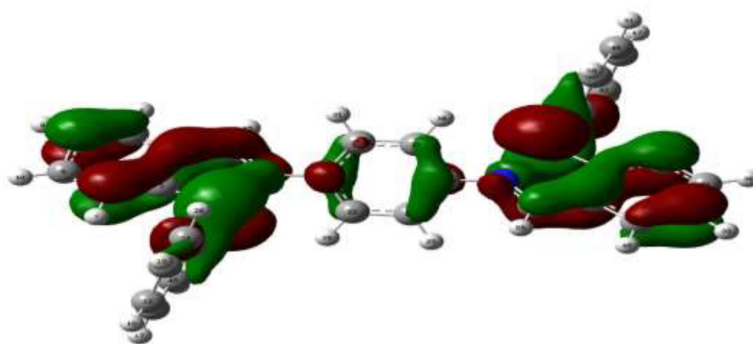
فعال در یک مولکول را نشان می‌دهد. مناطقی در مولکول که مقدار $f(r)^+$ بالایی را دارا باشند، مکان حمله‌ی نوکلئوفیلی و مناطقی که مقدار $f(r)^-$ بالا باشد مکان حمله الکتروفیلی می‌باشند [۱۴-۱۶]. پارامترهای فوق از روابط زیر حاصل می‌شوند:

$$f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial p(\vec{r})}{\partial N} \right)_{V(\vec{r})} \quad (۳)$$

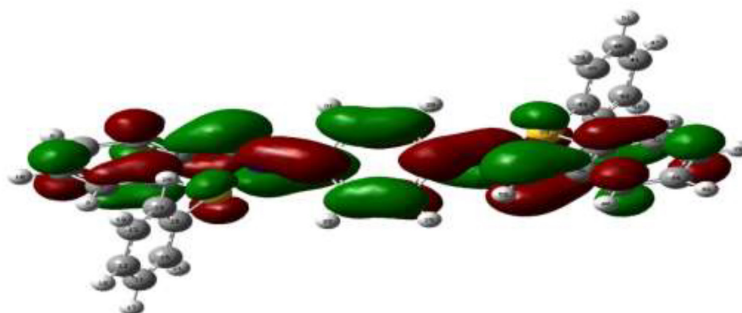
$$f_i(\vec{r})^+ = q_i(N+1) - q_i(N) \quad (۴)$$



شکل ۳ - ساختار بهینه شده مولکول باز شیف به روش B3LYP/6-311+G (d,p)



(الف)



(ب)

شکل ۴ - ساختار ارییتال‌های (الف) HOMO و (ب) LUMO مربوط به مولکول باز شیف

۳-۳- بررسی نتایج حاصل از آنالیز سطح فلز

نمونه‌ها پس از آماده شدن برای بررسی عملکرد بازدارنده تصویربرداری می‌شوند. تصاویر SEM ارائه شده در شکل ۵ مربوط به الکتروود فولاد زنگ‌نزن ۳۱۰ (الف) پولیش داده شده، (ب) قرار گرفته در محلول هیدروکلریک اسید ۲ مولار به مدت زمان یک ساعت، (ج) قرار گرفته در محلول بازدارنده و خورنده‌ی هیدروکلریک اسید به مدت زمان یک ساعت

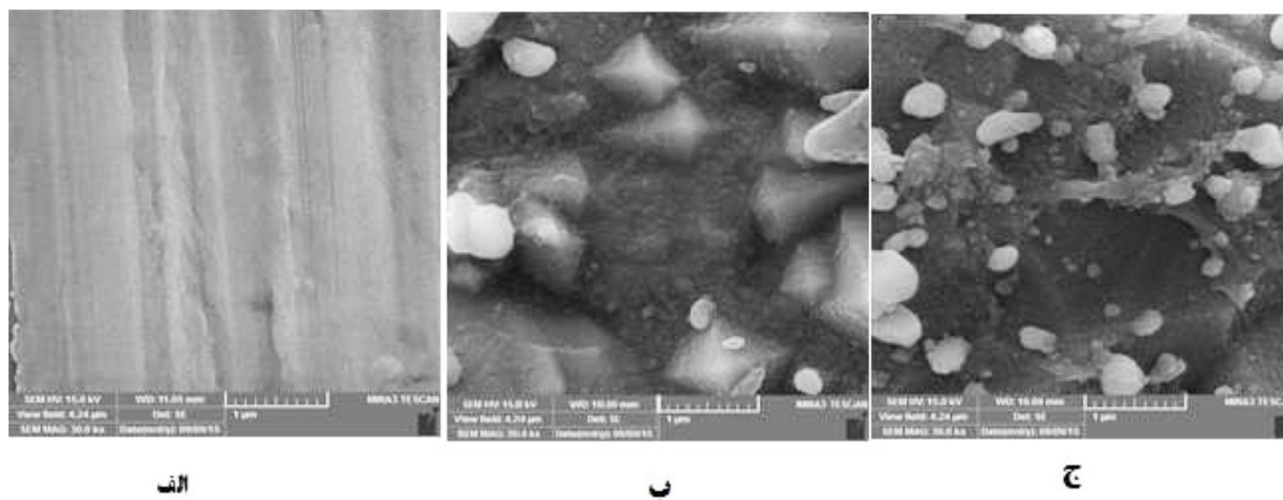
می‌باشد. این تصاویر نشان می‌دهند سطح فلز در محلول شاهد به شدت آسیب دیده‌است و حفره‌های زیادی به‌وضوح روی سطح دیده می‌شوند اما در محلول‌هایی که حاوی بازدارنده است، سطح فلزها محافظت شده و وجود حفره‌های ناشی از خوردگی فلز به شدت کاهش یافته‌است. این مطلب نشان می‌دهد که مولکول‌های بازدارنده به خوبی روی سطح فلز جذب شده‌اند و سطح فلز را تا حد زیادی نسبت به خوردگی محافظت کرده‌اند.

جدول ۶- پارامترهای بار مولیکن

Atom	q _N	q _{N+1}	q _{N-1}	$f(\bar{r})^+$	$f(\bar{r})^-$
C (1)	-0.117773	-0.409667	-0.253749	-0.15592	-0.13598
C (2)	-0.323505	-0.212400	-0.035730	-0.17667	0.287775
C (3)	0.725531	0.826399	0.790682	0.035717	0.065151
C (4)	-0.542169	-0.475847	-0.435532	-0.04032	0.106637
C (5)	-0.551107	-0.772444	-0.520422	-0.25202	0.030685
H (6)	-0.144827	-0.173440	-0.184748	0.011308	-0.03992
H (7)	0.177755	0.160088	0.196498	-0.03641	0.018743
H (8)	0.124997	0.104348	0.139386	-0.03504	0.014389
H (9)	0.126251	0.099941	0.150481	-0.05054	0.02423
C (10)	0.126819	0.098954	0.152780	-0.05383	0.025961
C (11)	-0.237900	-0.254696	-0.339742	0.085046	-0.10184
C (12)	-0.127990	-0.134976	-0.119240	-0.01574	0.00875
C (13)	-0.317713	-0.240190	-0.239879	-0.00031	0.077834
C (14)	-0.548243	-0.502266	-0.287538	-0.21473	0.260705
C (15)	1.215264	1.289413	1.147140	0.142273	-0.06812
C (16)	-0.443110	-0.524742	-0.463382	-0.06136	-0.02027
H (17)	0.130142	0.115920	0.145649	-0.02973	0.015507
H (18)	0.130176	0.113805	0.147942	-0.03414	0.017766
H (19)	0.130430	0.115841	0.146485	-0.03064	0.016055
H (20)	0.139919	0.137602	0.145613	-0.00801	0.005694
H (21)	0.140306	0.137982	0.143743	-0.00576	0.003437
C (22)	0.199326	-0.027672	0.252783	-0.28046	0.053457
C (23)	-0.045915	-0.185810	0.041925	-0.22774	0.08784
C (24)	-0.512808	-0.123534	-0.979636	0.856102	-0.46683
C (25)	0.199162	-0.027802	0.252784	-0.28059	0.053622

ادامه جدول ۶ - پارامترهای بار مولیکن

C (26)	-0.067937	-0.185827	0.041713	-0.22754	0.10965
C (27)	-0.744744	-0.123797	-0.979783	0.855986	-0.23504
H (28)	0.127958	0.115010	0.156746	-0.04174	0.028788
H (29)	0.117565	0.088720	0.146223	-0.0575	0.028658
H (30)	0.129857	0.115011	0.156747	-0.04174	0.02689
H (31)	0.118573	0.088720	0.146224	-0.0575	0.027651
C (32)	-0.092402	-0.409673	-0.253838	-0.15584	-0.16144
C (33)	-0.116659	-0.173382	-0.184825	0.011443	-0.06817
C (34)	-0.512779	-0.772598	-0.520378	-0.25222	-0.0076
C (35)	-0.566963	-0.475883	-0.435576	-0.04031	0.131387
C (36)	0.742408	0.826597	0.790663	0.035934	0.048255
C (37)	-0.406012	-0.212726	-0.035330	-0.1774	0.370682
H (38)	0.126547	0.098953	0.152781	-0.05383	0.026234
H (39)	0.126118	0.099941	0.150483	-0.05054	0.024365
H (40)	0.125033	0.104348	0.139387	-0.03504	0.014354
C (41)	-0.134378	-0.134959	-0.119245	-0.01571	0.015133
C (42)	-0.284279	-0.240640	-0.239774	-0.00087	0.044505
C (43)	-0.534520	-0.503182	-0.287310	-0.21587	0.24721
C (44)	1.241015	1.289458	1.146817	0.142641	-0.0942
C (45)	-0.508351	-0.527913	-0.463271	-0.06464	0.04508
C (46)	-0.245037	-0.254272	-0.339761	0.085489	-0.09472
H (47)	0.130216	0.113805	0.147943	-0.03414	0.017727
H (48)	0.130374	0.115843	0.146487	-0.03064	0.016113
H (49)	0.140747	0.137616	0.145616	-0.008	0.004869
H (50)	0.140308	0.127968	0.143746	-0.01578	0.003438
H (51)	0.130188	0.115918	0.145650	-0.02973	0.015462
S (52)	0.082129	-0.197446	-0.178632	-0.01881	-0.26076
C (53)	-0.053148	0.099624	0.028765	0.070859	0.081913
N (54)	0.377891	0.185244	0.479320	-0.29408	0.101429
H (55)	0.091425	0.050463	0.126277	-0.07581	0.034852
N (56)	0.350518	0.185240	0.479255	-0.29402	0.128737
C (57)	-0.055212	0.099775	0.028799	0.070976	0.084011
H (58)	0.090025	0.050462	0.126280	-0.07582	0.036255
S (59)	0.100927	-0.197311	-0.178995	-0.01832	-0.27992
H (60)	0.178282	0.160083	0.196500	-0.03642	0.018218



شکل ۵ - تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی الکتروکورد فولاد زنگ نزن ۳۱۰ (الف) پولیش داده شده (ب) در غیاب بازدارنده (ج) در حضور بازدارنده

نتیجه گیری

به منظور بهینه کردن پارامترهای موثر بر کارایی بازدارنده، از روش طراحی آزمایش استفاده شد که ضمن بررسی برهم کنش بین پارامترها، تمامی عوامل موثر بر اندازه گیری به صورت هم زمان بهینه گردید. نتایج حاصل نشان داد که باز شیف مورد استفاده اثر بازدارندگی خوبی روی سطح فولاد زنگ نزن ۳۱۰ داشته است و با توجه به نمودارهای منحنی سطح و منحنی کانتور غلظت $M \times 10^{-3}$ ۲/۵، زمان غوطه وری ۱۲ ساعت و دمای ۶۵ درجه سانتی گراد به عنوان شرایط بهینه بازدارندگی به دست آمد. انجام آزمایش کاهش وزن در شرایط بهینه به دست آمده از طراحی آزمایش آماری نتیجه قابل قبول ۹۱/۱۷٪ برای درصد بازدارندگی شیف باز مورد استفاده را به دست داد. به منظور بررسی اثر ساختار مولکولی روی مکانیسم بازداری و اثر بازدارندگی ترکیبات مورد مطالعه محاسبات کوانتومی انجام گردید. استفاده از روش هایی مانند SEM و محاسبات کوانتومی، گامی در جهت تایید نتیجه های حاصل از روش کاهش وزن می باشد و صحت و اطمینان پژوهش را بهبود بخشیده است.

مراجع

- [1] T. H. Muster, A. E. Hughes, S. A. Furman, T. Harvey, N. Sherman, S. Hardin, G. M. C. Mol, P. Corrigan, D. Lau, F. H. Scholes, P. A. White, M. Glenn, j. Mardel, S. J. Garcia, A rapid screening multi-electrode method for the evaluation of corrosion inhibitors, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, No. 12, 2009, Pp. 3402-3411.
- [2] I. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation, *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 1, 2010, Pp. 198-204.
- [3] J. J. Bregman, *Corrosion Inhibitor*, Mac Millian, New York, 1963.
- [4] M. G. Hosseini, M. Ehteshamzade, T. Shahrabi, Protection of mild steel corrosion with Schiff bases in 0.5 M H₂SO₄ solution, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, No. 11, 2007, Pp. 3680-3685.

- [5] I. Arambarri, R. Garcia and E. Millan, Optimization of tin determination in aquaregia-HF extracts from sediments by electrothermal atomicabsorption spectrometry using experimental design, *Analyst*, Vol. 125, No. 11, 2000, Pp. 2084-2088.
- [6] G. Luciano, P. Traverso, P. Letardi, Applications of chemometric tools in corrosion studies, *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, No. 9, Pp. 2750-2757.
- [7] S. Dreer, R. Krismer, P. Wilhartitz, Multidimensional optimisation of process parameters by experimental design for the deposition of aluminium and silicon oxynitride films with predictable composition, *Surface and Coatings Technology* Vol. 114, 1999, Pp. 29-38.
- [8] M. Hajeer, Estimating corrosion: a statistical approach, *Materials and Design*, Vol.24, 2003, Pp. 509-518.
- [9] T. Lundstedt, E. Seifert, L. Abramo, B. Thelin, A. Nyström, J. Pertensen, R. Bergman, Experimental design and optimization, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Vol. 42, No. 1-2, 1998, Pp. 3-40.
- [10] R. E. Bruns, I. S. Scarminio, B. de Barros Neto, *Statistical Design Chemometrics*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [11] G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, *Corrosion Science*, Vol. 50, No. 11, 2008, Pp. 2981-2992.
- [12] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, Linear resistance model of the inhibition mechanism of steel in HCl by triazole and oxadiazole derivatives: structure-activity correlations, *Corrosion Science*, Vol. 45, No. 2, 2003, Pp. 371-380.
- [13] F. Jensen, *Introduction of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, 2007.
- [14] N. Soltani, M. Behpour, E. E. Oguzie, M. Mahluji, M. A. Ghasemzadeh, Pyrimidine-2-thione derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic environments, *RSC Advances*, Vol. 5, No. 11, 2015, Pp. 11145-11162.
- [15] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, M. RashvandAvei, Electrochemical and Theoretical Studies of Adsorption and Corrosion Inhibition of N,N'-Bis (2-hydroxyethoxyacetophenone) -2,2-dimethyl-1, 2-propanediimine on Low Carbon Steel (API 5L Grade B) in Acidic Solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 52, 2013, 6617-6632.
- [16] E.E. Oguzie, C.B. Adindu, C.K. Enenebeaku, C.E. Ogukwe, M.A. Chidiebere, K.L. Oguzie, Natural Products for Materials Protection: Mechanism of Corrosion Inhibition of Mild Steel by Acid Extracts of Piper, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, 2012, Pp. 13603-13615.

