

بررسی عملکرد دو بازدارنده آلی به کمک تئوری تابع چگالی و آزمایشات الکتروشیمیایی به منظور پیش گیری از خوردگی فولاد کربنی در محیط 1M HCl

علی رضا حسین زاده^۱ و سیروس جوادپور^{۲*}

۱ دکتری مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، ایران

۲ استاد، دانشکده مهندسی، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، ایران

* نویسنده مسئول: Javadpor@shirazu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۲۰

چکیده

در این پژوهش اثر بازدارندگی دو بازدارنده خوردگی آلی با نام های ۲- آمینو ۵- نیترو تiazول (Enheptin) و ۲- آمینو سولفونیک اسید 2-Aminoethanesulfonic acid بر فولاد کربنی ۴۱۳۰ در محلول اسید کلریدریک به کمک آزمون های آزمایشگاهی پلاریزاسیون تافل (Tafel) و تئوری تابع چگالی (DFT) (به کمک نرم افزار Gaussian 09W) بررسی و مقایسه شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت بازدارنده ها در محیط اسیدی میزان درصد بازدارندگی بیشتر شد. هر دو ماده بازدارنده آلی بر واکنش های کاتدی (احیای هیدروژن) و آندی (انحلال فلز) تاثیر گذاشتند، لذا می توان این مواد را به عنوان بازدارنده های خوردگی ترکیبی طبقه بندی نمود. با افزایش غلظت این دو بازدارنده در محیط اسیدی میزان اثربخشی بازدارندگی بیشتر شده و در غلظت های ثابت اثربخشی Enheptin بیشتر از ماده 2-Aminoethanesulfonic acid بود. نتایج و پارامترهای استخراج شده از تئوری تابع چگالی (نرم افزار Gaussian 09W) نیز نشان داد تمایل شیمیایی و الکترونی اوربیتال های اتمی مولکول Enheptin به سطح فلز بیشتر بود.

کلیدواژه: فولاد کربنی، بازدارنده خوردگی، تئوری تابع چگالی، آزمون پلاریزاسیون تافل

Investigation of Two Organic Corrosion Inhibitor by Density Function Theory and Electrochemical Tests for Prevention the Corrosion of Carbon Steel in 1M HCl Environment

A.R. Hoseinzadeh¹ and S. Javadpour^{2*}

1.Ph.D. of Material Engineering, , Faculty of Engineering, Material Engineering Department Shiraz University, Iran

2. Professor, Faculty of Engineering, Material Engineering Department Shiraz University, Iran

* Corresponding Author: Javadpor@shirazu.ac.ir

Submission: 2022, 04, 04 Acceptance: 2022, 07, 11

Abstract

In this study, the inhibitory effects of two organic corrosion inhibitors, 2-amino-5-nitrothiazole (Enheptin) and 2-Aminoethanesulfonic acid on carbon steel 4130 in hydrochloric acid solution were investigated using Tafel polarization tests and Density Function Theory (DFT) (using Gaussian 09W software). The results showed that with increasing the concentration of inhibitors in acidic environment, the percentage of inhibition increases and both organic inhibitors affect the cathodic (hydrogen reduction) and anodic (metal dissolution) reactions so can be classified as mixed inhibitors. With increasing concentration of inhibitors, the inhibitor efficiency of Enheptin was more than 2-Aminoethanesulfonic acid. The results and parameters derived from the DFT also showed the more chemical and electron affinity of the of the Enheptin atomic orbitals in comparison with 2-Aminoethanesulfonic.

Keywords: Carbon steel, Corrosion inhibitor, Density function theory and Tafel polarization test

۱ - مقدمه

خوردگی فلزات شامل حمله‌ای مخرب به فلز از طریق واکنش‌های شیمیایی یا الکتروشیمیایی با محیط اطراف است که منجر به از بین رفتن آن‌ها می‌گردد که سالیانه ضررهای اقتصادی فراوانی به دنبال دارد. این فرآیند الکتروشیمیایی شامل واکنش‌های آندی و کاتدی است. واکنش کاهش و اکسیداسیون به ترتیب در مناطق کاتدی و آندی اتفاق می‌افتد، خوردگی فلز در منطقه آندی رخ می‌دهد. به علت استفاده گسترده‌ی محلول‌های اسیدی در صنعت، بررسی خوردگی فولاد در محیط‌های اسیدی به یک موضوع مهم تبدیل شده است [۱]. معمولاً، اسید کلریدریک به منظور اسیدشویی، حک شیمیایی و الکتروشیمیایی برخی از فلزات و آلیاژها مورد استفاده قرار می‌گیرد. استفاده از بازدارنده‌های خوردگی یکی از مهم‌ترین روش‌ها جهت محافظت از سطوح فلزات یا آلیاژها و کاهش آسیب‌های ناشی از خوردگی در محلول‌های اسیدی است [۲ و ۳]. بازدارنده خوردگی ماده شیمیایی است که به منظور به حداقل رساندن یا کنترل خوردگی در غلظت‌های کم به محیط اضافه می‌شود. حدود ۸۰ درصد از بازدارنده‌های خوردگی ترکیبات آلی هستند که نمی‌توان به طور خاص به عنوان بازدارنده آندی یا کاتدی دسته بندی نمود و به عنوان بازدارنده‌های ترکیبی شناخته شده‌اند. اثربخشی بازدارنده‌های آلی با میزان جذب و پوشش سطح فلز مرتبط است. میزان جذب سطحی به ساختار مولکولی ماده بازدارنده، سطح فلز و نوع الکترولیت بستگی دارد [۴].

استفاده از شیمی محاسباتی به عنوان یک ابزار در طراحی و توسعه بازدارنده‌های خوردگی آلی شناخته شده و تا حد زیادی توسط نظریه تابع چگالی (DFT) گسترش یافته است. به کمک این روش در حال حاضر از طریق بررسی ساختار، توزیع الکترون و جذب مولکولی بر روی سطح فلز و سطوح اکسید، مکانیزم‌های ممانعت از خوردگی مورد بررسی قرار می‌گیرد. این روش بر پایه کاهش پیچیدگی (تعداد درجه آزادی) مساله و رویکردی مناسب بر توابع چگالی الکترونی است. به طور سنتی، محققان خوردگی، مولکول‌های بازدارنده جدید را با

تغییر تدریجی ساختار آن‌ها و با تست صدها ترکیب شیمیایی در آزمایشگاه شناسایی می‌کنند. این آزمایشات اغلب بسیار گران قیمت و وقت گیر است. در حالی که استفاده اثربخش از شیمی نظری به کمک پیشرفت‌های سخت‌افزاری و نرم‌افزاری، راه‌های جدیدی برای انتخاب بازدارنده‌های خوردگی مناسب با هزینه و زمان کم تر ایجاد کرده است [۵].

پارامتر اساسی در DFT چگالی الکترون $\rho(r)$ است. در حالی که مکانیک کوانتومی کلاسیک متکی بر حل معادله شرودینگر با فاکتورهای ضعیف شناخته شده همبستگی الکترونی است. نظریه تابع چگالی روشی ساده‌تر از مکانیک کوانتومی کلاسیک ارائه می‌دهد. در حال حاضر ساختار، خواص، واکنش پذیری، پویایی اتم‌ها، مولکول‌ها و سیستم‌های بزرگ نظیر بسیاری از اتم‌ها یا مولکول‌ها با استفاده از DFT به شکل قابل قبولی شبیه‌سازی می‌گردند. استفاده اثربخش از شیمی نظری به کمک پیشرفت‌های سخت‌افزاری و نرم‌افزاری، راه‌های جدیدی برای انتخاب بازدارنده‌های خوردگی مناسب با هزینه و زمان کم تر ایجاد کرده است [۶].

از جمله پژوهش‌های پیشین در این زمینه میتوان به تحقیقات موسی و همکاران [۷] اشاره کرد که توانایی بازدارندگی ماده مشتق تیونی برای خوردگی فولاد در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک و دمای ۳۰ درجه سانتی گراد را با استفاده از پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، تکنیک طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار دادند. محاسبات شیمی کوانتومی شامل پارامترهای ساختاری مولکول، مانند انرژی اوربیتال مولکولی مرزی HOMO (بالا ترین اوربیتال مولکولی اشغال شده) و LUMO (کمترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده)، توزیع بار و کسر الکترون (ΔN) انتقال یافته از بازدارنده به فولاد بود که با نتایج آزمایشگاهی مقایسه و تطابق داده شد.

همچنین در تحقیقی دیگر ساراسوات و همکاران [۸]، چندین بازدارنده خوردگی سازگار با محیط زیست، سنتز کردند و خواص بازدارندگی آنها در برابر خوردگی فولاد در محلول ۱۵ درصد اسید کلریدریک با استفاده از آزمایشات

هوای گرم، خشک شد. از آماده سازی نمونه ها تا زمان استفاده در دسیکاتور نگهداری شدند. بازه گسترده ای از غلظت بازدارنده ها برای آزمایشات انتخاب شدند (۵-۱۲/۲۵۰ ppm). محلول یک مولار HCl از اسید کلریدریک ۳۷٪ و آب مقطر تهیه شد. حجم محلول اسیدی برای هر آزمایش ۱۰۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد.

دستگاه پتانسیواستات ZAHNER Elektrik مدل IM6Ex جهت آزمایشات الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت و جهت آنالیز و استخراج داده های آزمایشات نرم افزار تالس به کار رفت. آرایش سه الکترود شامل فولاد ۴۱۳۰ به عنوان الکترود کار، الکترود پلاتین به عنوان کمکی و الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان مرجع بود. منحنی های پلاریزاسون با سرعت روبش 1 mV s^{-1} از ۸۰۰- تا ۲۰۰- میلی ولت نسبت به SCE رسم شدند. شیب های کاتدی و آندی (β_c , β_a) از شاخه های کاتدی و آندی منحنی های تافل محاسبه شدند و جهت رسیدن به شرایط پایدار، قبل از هر آزمایش، الکترود کار به مدت ۳۰ دقیقه در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک غوطه ور نگه داشته شد.

ساختارهای مولکولی بازدارنده های Enheptin و 2-Aminoethanesulfonic acid در شکل ۱ نشان داده شده است.

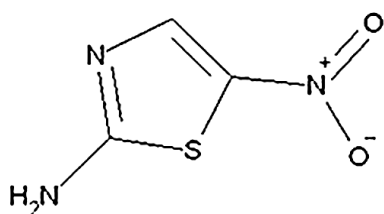
الکتروشیمیایی و محاسبات نظری مورد بررسی قرار دادند. مطالعات الکتروشیمیایی نشان داد که بازدارنده ها به عنوان بازدارنده نوع ترکیبی عمل کردند. همچنین نتایج تجربی با نتایج به دست آمده از محاسبات DFT و شبیه سازی مونت کارلو مطابقت داشت.

در این پژوهش سعی می شود اثر بازدارندگی دو بازدارنده خوردگی آلی 2-Aminoethanesulfonic acid و Enheptin به کمک نرم افزار Gaussian 09W بررسی شوند، سپس به منظور مقایسه و تایید مطالعات نرم افزاری، ویژگی های بازدارندگی این مواد بر فولاد کربنی در محلول اسید کلریدریک، با استفاده از آزمایشات پلاریزاسیون تافل (Tafel) انجام شد.

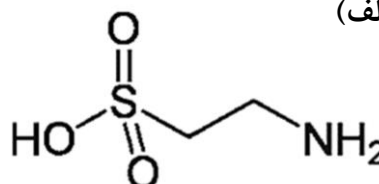
۲- مواد و روش آزمایش

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از جمله بازدارنده های ۲-آمینو-۵-نیتروتیازول (Enheptin) و ۲-آمینو سولفونیک اسید 2-Aminoethanesulfonic acid از شرکت مرک آلمان تهیه شد. به منظور مطالعه اثر بازدارندگی این مواد بر فولاد ۴۱۳۰ AISI نمونه های متالوگرافی دیسکی این فولاد با مساحت 0.78 cm^2 در رزین اپوکسی مانت سرد به کار رفت. سپس نمونه ها به کمک کاغذ سمباده از شماره ۸۰ تا ۱۲۰۰ پولیش شده و بعد از شست و شو با آب مقطر و متانول با

(ب)



(الف)



شکل ۱- ساختارهای مولکولی (الف) Enheptin و (ب) 2-Aminoethanesulfonic acid

که در آن I و A به ترتیب پتانسیل یونیزاسیون و الکترون خواهی هستند. با توجه به انرژی‌های HOMO و LUMO پارامتر سختی به شکل زیر تقریب زده می شود:

$$N = \frac{I - A}{2} \quad \text{رابطه (۴)}$$

$$\eta = -\frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad \text{رابطه (۵)}$$

همچنین شاخص جذب الکترون (ω) برابر است با:

$$\omega = \frac{\mu^2}{4\eta} \quad \text{رابطه (۶)}$$

بخشی از الکترون منتقل شده از بازدارنده به سطح فلز به شکل زیر محاسبه می شود:

$$\Delta N = \frac{\chi_M - \chi_{inh}}{[2(\eta_M + \eta_{inh})]} \quad \text{رابطه (۷)}$$

که در آن χ_M و χ_{inh} به ترتیب الکترونگاتیوی مطلق فلز و مولکول بازدارنده و η_M و η_{inh} نشان دهنده سختی مطلق فلز و مولکول بازدارنده است. بدین ترتیب واکنش دو سیستم با الکترونگاتیوی مختلف (به عنوان یک سطح فلزی و مولکول بازدارنده) با مکانیزم زیر خواهد بود: جریان الکتریکی از مولکول با الکترونگاتیوی کمتر (مولکول بازدارنده) به مقدار الکترونگاتیوی بالاتر (سطح فلزی) ادامه می یابد، تا زمانی که پتانسیل‌های شیمیایی یکسان شود.

مومان دو قطبی، پارامتری برای توصیف میزان قطبیت یک مولکول است. این مقدار میزان قطبیت پیوند کووالانسی را نشان می دهد که با بار اتم‌ها و فاصله بین آن‌ها رابطه مستقیم دارد و توسط یک بردار نشان داده می شود. مقدار آن برابر است با [۱۱]:

$$\mu = qR \quad \text{رابطه (۸)}$$

پارامترهای تئوری DFT برای هر ماده شیمیایی به کمک روش مجموعه پایه B3LYP/6-31+G* از نرم‌افزار Gaussian 09W استخراج شد. اوربیتال‌های مرزی (اوربیتال مولکولی که بالاترین اشغال را دارد (HOMO) و اوربیتال مولکولی با کمترین فضای اشغال نشده (LUMO)) گونه‌های شیمیایی در تعریف واکنش پذیری حائز اهمیت هستند [۹]. مقدار بالاتر E_{HOMO} تمایل مولکول برای اهدای الکترون، افزایش فرآیند جذب و بازدهی بازدارنده را نشان می دهد [۱۰]. از سوی دیگر انرژی پایین‌ترین اوربیتال خالی مولکولی نشان‌دهنده توانایی مولکول برای پذیرش الکترون است.

با توجه به مقدار انرژی شکاف $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ مقادیر پایین‌تر این پارامتر بیان‌گر این است که انرژی جدا کردن یک الکترون از آخرین اوربیتال اشغال شده برای اهدای آن به اوربیتال d خالی فلز کم‌تر بوده و در نتیجه بازدهی بالاتری دارد.

پارامتر تمایل الکترون A با کمترین مقدار انرژی اوربیتال اشغال نشده مولکولی (LUMO) مرتبط است:

$$A = -E_{LUMO} \quad \text{رابطه (۱)}$$

نظریه تابع چگالی (DFT) راهکاری موفقیت آمیز در ارائه دید مناسب به واکنش‌های شیمیایی، از لحاظ خواص کلی مولکولی مانند الکترونگاتیوی (χ) و پتانسیل شیمیایی (μ) است. بنابراین، برای یک سیستم N الکترونی با انرژی کل الکترونی (E) و پتانسیل خارجی $v(r)$ و پتانسیل شیمیایی (μ) است که مطابق روابط زیر محاسبه می شود:

$$\chi = -\mu = \left(\frac{I + A}{2} \right) \quad \text{رابطه (۲)}$$

$$\chi = -\frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2} \quad \text{رابطه (۳)}$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون پلاریزاسیون تافل (Tafel)

شکل ۲ منحنی‌های پلاریزاسیون کاتدی و آندی فولاد غوطه‌ور در اسید کلریدریک ۱ مولار در حضور و عدم حضور غلظت‌های مختلف مواد 2-Aminoethanesulfonic acid و Enheptin و در دمای ۲۵ °C را نشان می‌دهد.

همانطور که از شکل‌ها مشخص است، اضافه کردن 2-Aminoethanesulfonic acid و Enheptin به محلول خورنده، سرعت واکنش‌های کاتدی احیای هیدروژن و آندی انحلال فلز را کاهش می‌دهد. چگالی جریان خوردگی و نرخ خوردگی فولاد در حضور بازدارنده‌ها کاهش یافت با افزایش غلظت بازدارنده‌ها سرعت واکنش‌های آندی و کاتدی کاهشی‌تر شد، در حالی که پتانسیل خوردگی در مقایسه با محلول بدون بازدارنده تقریباً ثابت باقی ماند.

این نتایج نشان می‌دهد که 2-Aminoethanesulfonic acid و Enheptin را می‌توان به عنوان بازدارنده‌های خوردگی ترکیبی طبقه‌بندی نمود. همان‌طور که از نتایج به دست آمده از جداول ۱ و ۲ مشهود است درصد بازدارندگی هر دو بازدارنده با افزایش غلظت بیشتر شد. با مقایسه دو بازدارنده این پارامتر در ماده Enheptin بیشتر بود به طوری که بیش‌ترین درصد بازدارندگی این ماده ۷۲/۹۱٪ در غلظت ۲۵۰ ppm بود.

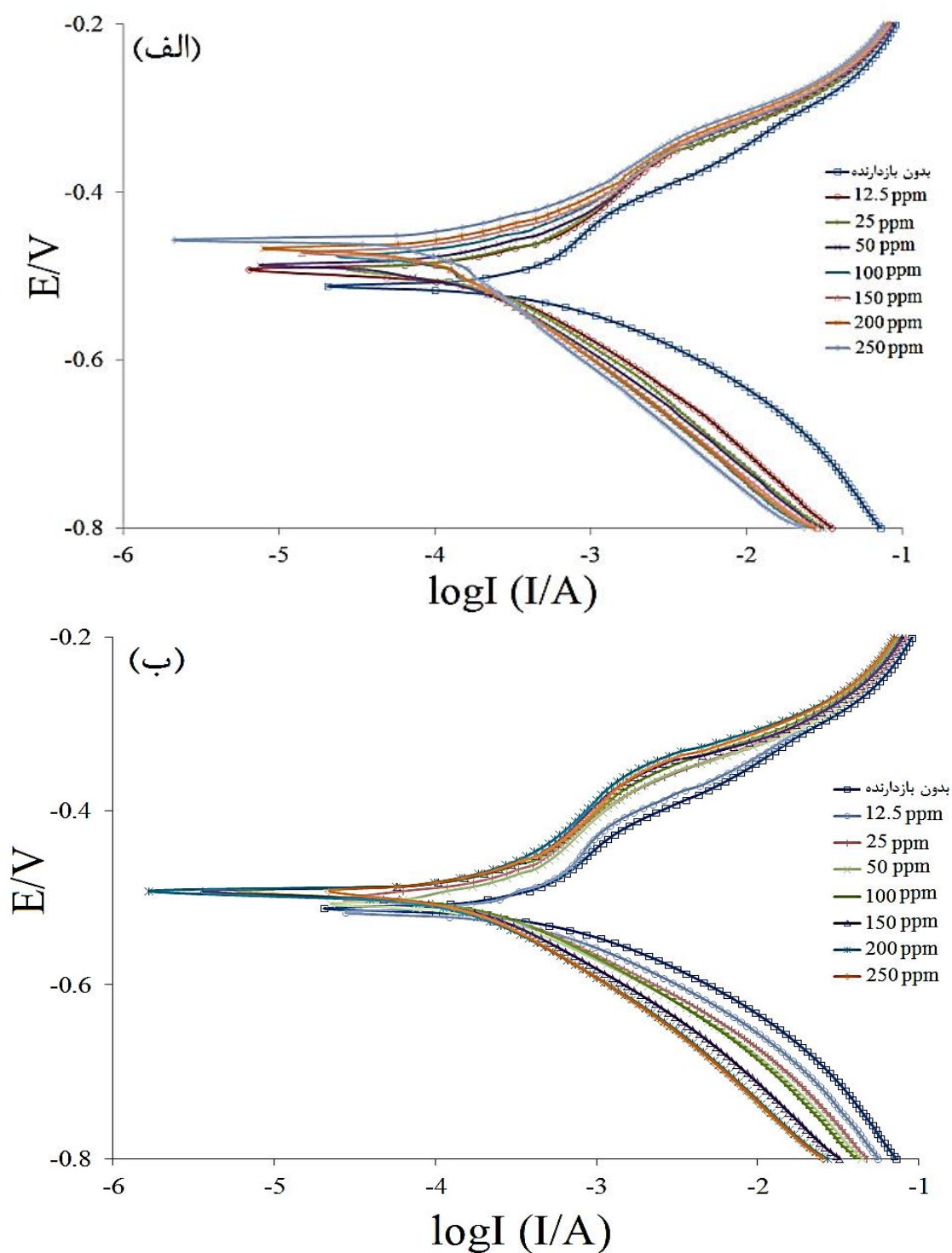
q نشان‌دهنده بار و R فاصله است.

به منظور بررسی و مقایسه نتایج محاسبات DFT در غلظت‌های مشابه از دو ماده بازدارنده آزمون تافل گرفته شد. پتانسیل خوردگی (E_{corr})، چگالی جریان (I_{corr})، شیب‌های کاتدی و آندی تافل (β_c , β_a)، بازدهی بازدارنده ($IE\%$) و مقاومت پلاریزاسیون (RP) محاسبه شده و فهرست شدند. درصد بازدهی بازدارنده با استفاده از رابطه (۹) محاسبه شد [۱۲]:

$$IE \% = \left(1 - \frac{I}{I_0} \right) \times 100 \quad \text{رابطه (۹)}$$

که در آن I و I_0 به ترتیب چگالی جریان خوردگی در حضور و عدم حضور بازدارنده است. مقادیر مقاومت پلاریزاسیون (R_p) از معادله شناخته شده‌ی اشتون-گیری [۱۳ و ۱۴] محاسبه شد:

$$R_p = \left(\frac{b_a \cdot b_c}{2.303 i_{corr} (b_a + b_c)} \right) \quad \text{رابطه (۱۰)}$$



شکل ۲- منحنی‌های پلاریزاسیون آنودی و کاتدی (تافل) در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک در ۲۵ °C بدون بازدارنده و با غلظت‌های مختلف بازدارنده (الف) Enheptin و (ب) 2-Aminoethanesulfonic acid

جدول ۱. پارامترهای آزمون تافل ماده بازدارنده Enheptin

غلظت Enheptin / ppm	I_{corr} / $\mu A\ cm^{-2}$	E_{corr} / mV	B_c / $mV\ dec^{-1}$	β_a / $mV\ dec^{-1}$	R_p / $ohm\ cm^2$	C.R. / mpy	IE %
Blank	۴۵۹/۶	-۵۱۳/۵	۷۱/۵	۱۵۷	۴۶/۴۱	۲۱۰/۹	-
۱۲/۵	۳۴۸/۱	-۵۱۲/۶	۱۱۸	۱۵۳	۸۳/۱۲	۱۵۹/۷	۲۴/۲۸
۲۵	۳۰۲/۹	-۵۰۵/۱	۱۲۱	۱۳۲	۹۰/۵۱	۱۳۹/۱	۳۴/۱۲
۵۰	۲۶۱/۷	-۵۰۳/۷	۱۱۷	۱۰۸	۹۳/۱۸	۱۲۰/۱	۴۳/۰۶
۱۰۰	۲۰۰/۷	-۴۹۴/۲	۱۲۸	۱۰۶	۱۲۵/۵۰	۹۲/۱۰	۵۶/۳۴
۱۵۰	۱۷۴/۳	-۴۸۷/۶	۱۴۵	۱۰۰	۱۴۷/۴۰	۸۰/۰۱	۶۲/۰۷
۲۰۰	۱۳۱/۴	-۴۷۲/۳	۱۳۶	۷۸	۱۶۳/۸۰	۶۰/۳۱	۷۱/۴۱
۲۵۰	۱۲۴/۵	-۴۶۴/۹	۱۴۸	۷۵	۱۷۳/۶۰	۷۵/۱۵	۷۲/۹۱

جدول ۲. پارامترهای آزمون تافل ماده بازدارنده 2-Aminoethanesulfonic acid

غلظت 2-Aminoethanesulfonic acid / ppm	I_{corr} / $\mu A\ cm^{-2}$	E_{corr} / mV	β_c / $mV\ dec^{-1}$	β_a / $mV\ dec^{-1}$	R_p / $ohm\ cm^2$	C.R. / mpy	IE %
Blank	۴۵۹/۶	-۵۱۳/۵	۷۱/۵	۱۵۷	۴۶/۴۱	۲۱۰/۹	-
۱۲/۵	۳۳۹/۹	-۵۱۲/۹	۸۰/۲	۱۴۵	۶۵/۹۷	۱۵۶/۱	۲۶/۴
۲۵	۲۸۰/۳	-۵۰۶/۷	۹۲/۱	۱۴۰	۸۶/۱۲	۱۲۸/۷	۳۹/۲
۵۰	۲۷۰/۸	-۵۰۴/۳	۹۰/۲	۱۵۱	۹۰/۵۴	۱۲۴/۳	۴۱/۱
۱۰۰	۲۲۱/۸	-۵۰۹/۱	۱۰۷	۱۴۷	۱۲۱/۲	۱۰۱/۸	۵۱/۷
۱۵۰	۲۰۶/۳	-۵۰۲/۷	۱۰۹	۱۳۰	۱۲۴/۸	۹۴/۶۸	۵۵/۱
۲۰۰	۱۸۴/۶	-۵۰۰/۳	۱۱۱	۱۱۶	۱۳۳/۴	۸۴/۷۴	۵۹/۸
۲۵۰	۱۶۳/۷	-۴۹۵/۹	۹۲/۲	۱۲۰	۱۳۸/۱	۷۵/۱۴	۶۴/۴

۳-۲- نتایج تئوری تابع چگالی

بررسی نتایج آزمایشات نشان می دهد که افزایش مقدار E_{HOMO} به معنی تمایل مولکول برای از دست دادن الکترون است که فرآیند جذب و بازدهی بازدارنده را افزایش می دهد و مقدار کمتر این انرژی، به معنای گیرندگی الکترونی قوی تر آن ماده است [۱۰]. از سوی دیگر افزایش انرژی

پایین ترین اوربیتال خالی مولکولی E_{LUMO} نشان دهنده توانایی مولکول برای پذیرش الکترون است.

مقدار E_{Total} مرجعی برای بررسی میزان پایداری و تمایل مولکول به از دست دادن الکترون است. مقدار کمتر این پارامتر نشان دهنده ناپایداری بیشتر، تمایل مولکول به از دست دادن الکترون و جذب شیمیایی قوی تر است.

در مورد مقدار انرژی شکاف، $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ مقادیر بزرگتر تفاوت انرژی دلالت بر واکنش کم تر گونه شیمیایی دارد. بدین معنی که مقادیر پایین تر این اختلاف انرژی بیان گر بازدهی بیش تر بازدارنده است، چرا که انرژی جدا کردن یک الکترون از آخرین اوربیتال اشغال شده برای اهدای آن به اوربیتال d خالی فلز کم تر خواهد بود که افزایش قدرت جذب را به دنبال دارد. از جدول ۳، می توان نتیجه گرفت که از بین دو بازدارنده کم ترین مقدار E_{Total} ، بیش ترین مقدار E_{HOMO} ، کمترین مقدار E_{LUMO} و کوچکترین مقدار شکاف انرژی ΔE مربوط به ماده Enheptin است و نشان دهنده

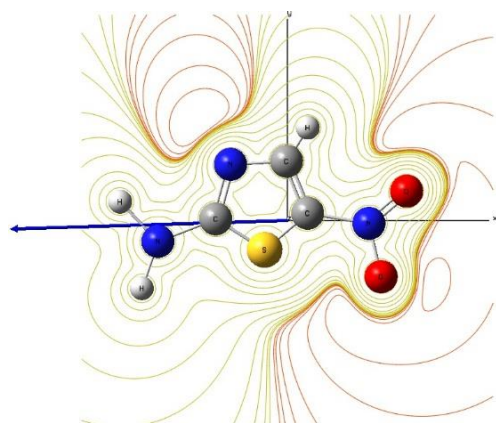
قدرت ممانعت کنندگی خوردگی بیشتر این ماده از منظر تئوری است که با نتایج حاصل از آزمون تافل تطابق دارد. ارتباط مستقیمی بین مقادیر سختی و ΔE برقرار است، ساختار مولکولی پایدارتر شکاف انرژی بیش تری دارد. از این رو، یک سیستم الکترونی با شکاف انرژی بزرگتر واکنش پذیری کمتری از یک سیستم با شکاف انرژی کوچکتر دارد. از طرفی نرمی مولکول S، واکنش پذیری آن را نشان می دهد. پس انتظار می رود بازدارنده ای با حداقل مقدار سختی (بالا ترین مقدار نرمی) بهترین عملکرد را داشته باشد، چرا که یک مولکول نرم بازدارنده نسبت به یک مولکول سخت واکنش پذیری بیشتری با فلز دارد.

همچنین شکل ۳ جهت و بزرگی بردار ممان دو قطبی در این دو ماده بازدارنده را نشان می دهد. ممان دو قطبی کل، به جای یک پیوند، نشان دهنده قطبیت یک مولکول است. میزان بازدهی ممانت کننده ها با افزایش گشتاور دو قطبی افزایش می یابد [۱۵]. مقدار این پارامتر برای ماده Enheptin ۸/۹۳ دبابی به دست آمد که نسبت به ماده 2-Aminoethanesulfonic acid عدد بالاتری بوده و نشان دهنده قابلیت جذب فیزیکی مناسب تر این ماده در کنار توانایی جذب شیمیایی آن است. علاوه بر بردار ممان دو قطبی شکل ۳ خطوط هم پتانسیل اطراف هر مولکول را نیز نشان می دهد. این خطوط در اطراف اتم هایی با بار جزئی منفی تر به یکدیگر نزدیک ترند.

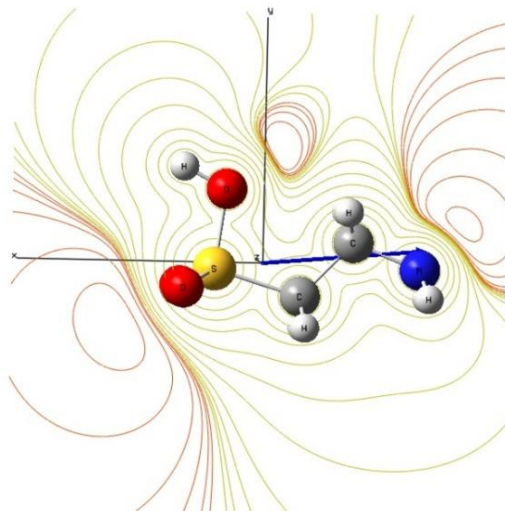
جدول ۳. پارامترهای تئوری تابع چگالی استخراج شده از نرم افزار Gaussian 09W

ویژگی مولکول	E_{Total} /ev	E_{HOMO} /ev	E_{LUMO} /ev	ΔE /ev	Ω	η	S	ΔN	μ	χ
Enheptin		-۶/۶۹	-۱/۵۶	۵/۱۳	۱۵/۵۲	۲/۵۶	۰/۱۹	۰/۵۵	۸/۹۳	۴/۱۲
2-Aminoethanesulfonic acid	-۲۲۵۴۷/۶۳	-۸/۴۵	-۰/۴۵	۸/۰۰	۱/۳۷	۴/۰۰	۰/۱۲	۰/۳۱	۳/۳۲	۴/۴۵

(ب)



(الف)



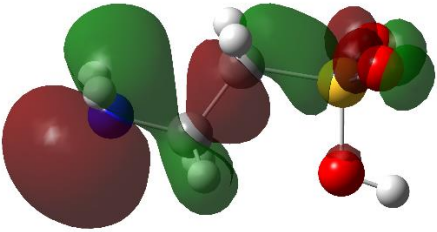
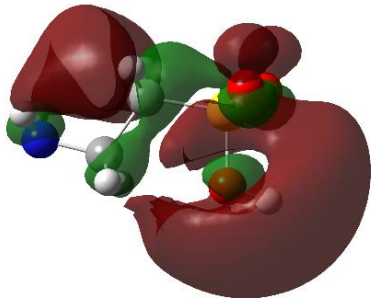
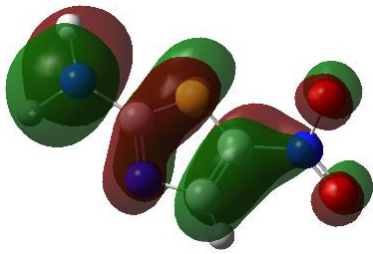
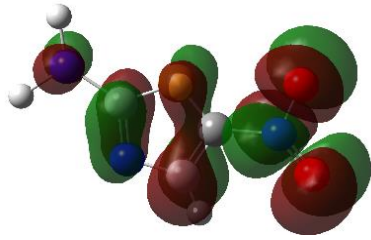
شکل ۳. هندسه بهینه سازی شده، بردار ممان دو قطبی و نمایش خطوط هم پتانسیل مولکول های بازدارنده
 (الف) Enheptin و (ب) 2-Aminoethanesulfonic acid

برای این دو بازدارنده پیوند کـووالانسی بین جفت الکترون های اتم های نیتروژن، اکسیژن و گوگرد موجود در ساختار مولکولی آن ها با سطح فلز ایجاد می شود و سرعت خوردگی کاهش می یابد. جذب بازدارنده مربوط به وجود هترواتم های فوق و بلندتر بودن طول زنجیره هیدروکربن در ساختار مولکولی این ترکیبات است. این مورد ناشی از افزایش توانایی جذب مولکول ها با بیشتر شدن اندازه آن هاست [۱۶]. اثر بازدارندگی ماده Enheptin از 2-Aminoethanesulfonic acid بیشتر است، با توجه به ساختار شیمیایی این دو ماده، اتم های نیتروژن و گوگرد در حلقه تiazول و بزرگ تر بودن مولکول Enheptin نسبت به 2-Aminoethanesulfonic acid موجب چگالی الکترونی بیشتری می گردد و امکان ایجاد پیوند کووالانسی بین جفت الکترون ناپیوندی اتم های نیتروژن و گوگرد در حلقه تiazول و سطح فلز بیشتر خواهد بود. پس نتایج DFT و آزمایشگاهی تافل یکدیگر را تصدیق کرده و مطابق با این نتایج ماده Enheptin عملکرد بازدارندگی خوردگی بهتری به دنبال دارد.

جدول ۴ اوربیتال های HOMO و LUMO هر بازدارنده را نشان می دهد. اوربیتال ها نشان داده شده ترکیب خطی تمام اوربیتال های مولکولی است. تفاوت رنگ های این شکل ها به علت اختلاف علامت تابع موج است. در این شکل ها محلهایی از مولکول که از الکترون غنی هستند و قادر به اهدای الکترون به فلزند مشخص می گردد. این محلهای توانایی بالایی در کنترل خوردگی با تشکیل سد بازدارنده دارند. به طور مثال برای ماده Enheptin بیشترین تراکم اوربیتال LUMO در اطراف گوگردهای موجود در گروه تiazولی مشاهده می شود و بیشترین تراکم اوربیتال HOMO در اطراف نیتروژن های موجود در گروه نیترو است.

با توجه به مطالب فوق می توان چنین استنباط کرد که مطابق نتایج DFT ماده Enheptin با کمترین انرژی کل، بالاترین نرمی، کمترین سختی، بیشترین کسر الکترون منتقل شده و مقدار بالاتر ممان دو قطبی، بازدهی ممانت کنندگی خوردگی و جذب شیمیایی قوی تری نسبت به ماده 2-Aminoethanesulfonic acid دارد.

جدول ۴. نمایش اوربیتال های LUMO و اوربیتال های HOMO

نام ترکیب شیمیایی	اوربیتال های HOMO	اوربیتال های LUMO
Enheptin		
2-Aminoethanesulfonic acid		

نتیجه گیری

نتایج آزمون های الکتروشیمیایی تافل و تئوری تابع چگالی نشان داد دو ماده شیمیایی Enheptin و 2-Aminoethanesulfonic acid در محلول اسید کلریدریک بر فولاد کربنی ۴۱۳۰ اثر بازدارندگی خوردگی داشتند. آزمون های آزمایشگاهی پلاریزاسیون تافل نشان داد که با افزایش غلظت بازدارنده ها درصد بازدارندگی بیشتر شده به طوری که پس از اضافه کردن ۲۵۰ ppm درصد بازدارندگی ماده Enheptin بیشتر از ۲- Aminoethanesulfonic acid و برابر با ۷۲/۹۱٪ شد. همچنین این دو ماده بر هر دو واکنش آنودی و کاتدی تاثیر گذاشتند، لذا جزو بازدارنده های ترکیبی طبقه بندی شدند. نتایج پارامترهای استخراج شده از تئوری تابع چگالی نشان داد از بین دو بازدارنده کم ترین مقدار E_{Total} ، بیش ترین مقدار E_{HOMO} ، کم ترین مقدار E_{LUMO} ، کوچک ترین مقدار شکاف انرژی ΔE ، بیش ترین مقدار نرمی، ممان دو قطبی و کسر انتقال الکترونی مربوط به ماده Enheptin بود که قدرت ممانعت کنندگی تئوری بیشتر این ماده را نشان داد و ناشی از وجود گروه تiazولی قوی تر و بزرگ تر بودن اندازه این مولکول بود.

تشکر و قدردانی

با تشکر از شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب (NISOC)

- [1] R. W. Revie, Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering, Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, 2008.
- [2] A.R. El-Sayed, H.S. Mohran and H.M. Abd El-Lateef, The inhibition effect of 2, 4, 6-tris (2-pyridyl)-1, 3, 5-triazine on corrosion of tin, indium and tin indium alloys in hydrochloric acid solution. Corrosion Science, Vol. 5, No. 6, 2010, Pp. 1976-1984.
- [3] M. Finsgar, S. Fassbender, F. Nicolini and I. Milosev, Polyethyleneimine as a corrosion inhibitor for ASTM 420 stainless steel in near-neutral saline media, Corrosion Science, Vol. 51, No. 3, 2009, Pp. 525-533.
- [4] Uhlig, H. Uhlig's Corrosion Handbook, Winston Revie, R. Ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [5] I.B. Obot, D.D. Macdonald and Z.M., Gasem, Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. , Corrosion Science, Vol. 99, 2015, Pp. 1-30.
- [6] J. Vosta, and J. Eliasek, Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry, Corrosion Science, Vol. 11, No. 4, 1971, Pp. 223-229.
- [7] A.Y. Musa, A.A.H. Kadhun, A.B. Mohamad, A.A.B. Rahoma, and H. Mesmari, Electrochemical and quantum chemical calculations on 4, 4-dimethyloxazolidine-2-thione as inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid., Journal of Molecular Structure, Vol. 969, No. (1-3), 2010, Pp.233-237.
- [8] V. Saraswat, M. Yadav, and I.B. Obot, Investigations on eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in acid environment: Electrochemical, DFT and Monte Carlo Simulation approach, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 599, 2020, p.124881.
- [9] N. Khalil, Quantum chemical approach of corrosion inhibition, Electrochimica Acta, Vol. 48, No. 18, 2003, Pp. 2635-2640.
- [10] K.F. Khaled and M.A. Amin, Computational and electrochemical investigation for corrosion inhibition of nickel in molar nitric acid by piperidines. Journal of applied electrochemistry, Vol. 38, No. 11, 2008, Pp. 1609-1621.
- [11] L.H. Mendoza-Huizar and C.H. Rios-Reyes, Chemical reactivity of Atrazine employing the Fukui function, Journal of the Mexican Chemical Society, Vol. 55, No. 3, 2011, Pp. 142-147.
- [12] R. Narayan, An introduction to metallic corrosion and its prevention. Mohan Primlani for Oxford & IBH Publishing Company, 1983.
- [13] M. Stern, and A.L. Geary, Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. Journal of the electrochemical society, Vol. 104, No. 1, 1957, p. 56.
- [14] M.A. Migahed, and I.F. Nassar, Corrosion inhibition of Tubing steel during acidization of oil and gas wells, Electrochimica Acta, Vol. 53, No. 6, 2008, Pp. 2877-2882.
- [15] G. Gao, and C. Liang. Electrochemical and DFT studies of β -amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass, Electrochimica Acta, Vol. 52, No. 13, 2007, Pp. 4554-4559.
- [16] A. Samide, I. Bibicu, M. Rogalski, M. Preda., Study of the corrosion inhibition of carbon-steel in dilute ammoniacal media using N-ciclohexil-benzothiazole-sulphenamida, Corrosion Science, Vol. 47, No. 5, 2005, Pp. 1119-1127.