

بررسی نتایج تئوری تابع چگالی و آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک ممانعت کننده های خوردگی در محیط اسید کلریدریک

علی رضا حسین زاده^{۱*}، سیروس جوادپور^۲، سمانه رضائی^۳

^۱ دکتری مهندسی مواد، کارشناس خوردگی، شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب، اهواز، ایران

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

^۳ دکتری مهندسی مواد، مهندس ارشد، شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب، اهواز، ایران

* نویسنده مسئول: Alirezahoseinzadeh1367@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۳۱

چکیده

هدف از این پژوهش بررسی میزان اثربخشی ممانعت از خوردگی دو بازدارنده آلی حاوی گروه عاملی تiazولی براساس نتایج تئوری تابع چگالی استخراج شده از نرم افزار Gaussian 09W و سپس مقایسه و بررسی راستی آزمایشی این نتایج به کمک آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بود. نتایج نشان داد دو بازدارنده خوردگی Mercapto Benzo Thiazole و Aneurin به عنوان بازدارنده های تشکیل دهنده فیلم و از نوع ترکیبی بوده و توانایی ممانعت از خوردگی فولاد کربنی در محیط اسید کلریدریک را دارند. تجزیه و تحلیل نتایج نشان داد داده های حاصل از آزمون های آزمایشگاهی و پارامترهای استخراج شده از نرم افزار موید یکدیگر بودند. از میان این دو بازدارنده، Mercapto Benzo Thiazole به علت وجود هترواتم های بیشتر و قوی تر و تمایل بالاتر به الکترون دهی، درصد بازدارندگی بالاتری را نشان داد به طوری که بازدهی بازدارندگی مقدار ۲۰۰ ppm از این ماده در ۲۵ درجه سانتیگراد ۸۷٪ گزارش شد.

کلیدواژه: بازدارنده خوردگی، تئوری تابع چگالی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، Mercapto Benzo Thiazole

Investigation the Results of Density Function Theory and Potentiodynamic Polarization Test of Corrosion Inhibitors in Hydrochloric Acid Environment

A.R. Hoseinzadeh ¹, S. Javadpour ², S. Rezaee³

¹ Ph.D. in materials engineering, corrosion expert, National Company of South Oil Rich Regions, Ahvaz, Iran

² Professor, Faculty of Engineering, Materials Engineering Department, Shiraz University, Shiraz, Iran

³ PhD in Materials Engineering, Senior Engineer, National Company of Southern Oil-rich Regions, Ahvaz, Iran

* **Corresponding Author:** Alirezahoseinzadeh1367@yahoo.com

Submission: 2023, 03, 21 **Acceptance:** 2023, 07, 22

Abstract

The purpose of this research was investigation the effectiveness of two organic inhibitors containing thiazole functional group for preventing corrosion based on the results of density function theory extracted from Gaussian 09W software and then comparing and verifying these results with the potentiodynamic polarization test results. The results showed that two corrosion inhibitors, Mercapto Benzo Thiazole and Aneurin, were film-forming and mixed type inhibitors and have the ability to prevent the corrosion of carbon steel in hydrochloric acid environment. The analysis of the results showed that the data obtained from the laboratory tests and the parameters extracted from the software were verified each other. Among these two inhibitors, MBT showed a higher inhibition percentage due to the presence of more and stronger heteroatoms and a higher tendency to donate electrons, so that the inhibition efficiency of 200 ppm of this inhibitor at 25 °C was reported 87%.

Keywords: Corrosion Inhibitor, Density Function Theory, Potentiodynamic Polarization, Mercapto Benzo Thiazole

۱- مقدمه

به طور مشابه رابطه بین میزان تمایل الکترون یا الکترون خواهی (A) و کمترین مقدار انرژی اوربیتال اشغال نشده مولکولی به شکل زیر است:

$$A = -E_{LUMO} \quad \text{رابطه (۲)}$$

همچنین در یک سیستم N الکترونی با انرژی کل الکترونی (E) و پتانسیل خارجی $v(r)$ و پتانسیل شیمیایی (μ)، مقدار الکترونگاتیوی (χ) به شکل زیر محاسبه می شود:

$$\chi = -\mu = \left(\frac{I + A}{2} \right) \quad \text{رابطه (۳)}$$

$$\chi = -\frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2} \quad \text{رابطه (۴)}$$

که در آن I و A به ترتیب پتانسیل یونیزاسیون^۶ و الکترون خواهی^۷ هستند. مقدار سختی با توجه به انرژی های HOMO و LUMO به شکل زیر تقریب زده می شود:

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

با توجه به رابطه پیرسون، بخشی از الکترون منتقل شده از بازدارنده به سطح فلز (ΔN) به شکل زیر محاسبه می شود:

$$\Delta N = \frac{\chi_M - \chi_{inh}}{[2(\eta_M + \eta_{inh})]} \quad \text{رابطه (۶)}$$

که در آن χ_M و χ_{inh} به ترتیب الکترونگاتیوی مطلق فلز و مولکول بازدارنده و η_M و η_{inh} سختی مطلق فلز و مولکول بازدارنده است [۹].

واکنش موضعی مولکول های بازدارنده های آلی می تواند از طریق تجزیه و تحلیل مقادیر شاخص فوکویی نیز ارزیابی گردد.

محلول های حاوی اسیدهای مختلف در صنعت نفت و گاز به منظور فرایندهایی از جمله اسیدشویی، زنگ زدایی و فعال کردن سطوح فلزات و آلیاژها کاربرد دارند. اسید کلریدریک از رایج ترین اسیدهای مورد استفاده در این فرایندهاست [۱]. بازدارنده خوردگی ماده شیمیایی است که در غلظت های کم، خوردگی را به حداقل می رساند و غالباً بر واکنش های آندی یا کاتدی و یا هر دو واکنش اثر می گذارند [۲]. بازدارنده های ترکیبی فلز از سه طریق حفاظت از سطح فلز را انجام می دهند: جذب فیزیکی، جذب شیمیایی و تشکیل فیلم. جذب فیزیکی (الکترواستاتیک) نتیجه جاذبه الکترواستاتیک بین مولکول های بازدارنده و فلز است [۳]. بازدارنده های ترکیبی بر دو واکنش آند و کاتد، تاثیر می گذارند و اثری کوچک، مثبت یا منفی، بر پتانسیل خوردگی دارند [۴]. پارامترهای شیمی محاسباتی در طراحی و بررسی کارایی بازدارنده های خوردگی آلی کاربرد دارند. از طرفی استفاده از شیمی نظری و پیشرفت های کامپیوتری، امکان انتخاب بازدارنده های خوردگی با هزینه کم تر را فراهم کرده است [۵]. به کمک روش های شیمی کوانتومی^۱، از طریق بررسی ساختار، توزیع الکترون و جذب مولکولی روی فلز و سطوح اکسید، مکانیزم های ممانعت از خوردگی مواد بازدارنده مورد بررسی قرار می گیرد [۶]. توانایی واکنش بازدارنده ارتباط نزدیکی با انرژی اوربیتال مولکولی مرزی (MO)^۲ شامل بیش ترین اوربیتال مولکولی اشغال شده HOMO^۳ و کمترین اوربیتال مولکولی خالی LUMO^۴ و پارامترهای دیگر، مانند سختی اسید / باز لوئیس و پارامتر نرمی^۵ داشت [۷]. افزایش E_{HOMO} به معنی افزایش تمایل مولکول برای از دست دادن الکترون است و فرآیند جذب و بازدهی بازدارنده را افزایش می دهد [۸]. رابطه بین مقادیر پتانسیل یونیزاسیون (I) و انرژی اوربیتال مولکولی با بیشترین اشغال (نسبت به خلاء) به شکل زیر تقریب زده می شود:

$$I = -E_{HOMO} \quad \text{رابطه (۱)}$$

¹ Quantum Chemical Methods

² Molecular Orbitals

³ Highest Occupied Molecular Orbital

⁴ Lowest Unoccupied Molecular Orbital

⁵ Lewis Acid/Base Hardness, Softness

⁶ Ionization Potential

⁷ Electron Affinity

تحقیقات موسی و همکاران از جمله تحقیقات در این زمینه است که بازدارندگی ماده مشتق تیونی در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک را با استفاده از آزمون تافل، تکنیک طیف سنجی امیدانس الکتروشیمیایی و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. محاسبات شیمی کوانتومی شامل پارامترهای ساختاری مولکول مانند انرژی اوربیتال مولکولی مرزی، توزیع بار و کسر الکترون انتقال یافته از بازدارنده به فولاد، با نتایج آزمایشگاهی مقایسه شد و تطابق داشت [۱۱]. هدف از این پژوهش بررسی میزان ممانعت از خوردگی دو بازدارنده آلی حاوی گروه عاملی تiazولی، براساس نتایج تئوری تابع چگالی با نرم افزار Gaussian 09W و سپس بررسی راستی آزمایشی این نتایج به کمک آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک است.

۲- مواد و روش تحقیق

به منظور بررسی میزان بازدارندگی دو ماده روی فولاد ۴۱۳۰ AISI نمونه های متالوگرافی دیسکی با مساحت 0.78 cm^2 در رزین اپوکسی به کار گرفته شد. سپس نمونه ها به کمک کاغذ سمباده شماره ۸۰ تا ۱۲۰۰ پولیش شده و بعد از شست و شو با آب مقطر و الکل با هوای گرم، خشک و تا زمان آزمون در دیسکاتور نگهداری شدند. محلول ۱ مولار HCl از اسید کلریدریک ۳۷٪ و آب مقطر تهیه شد.

MBT (Mercapto Benzo Thiazole) یکی از مشتقات بنزوتیازولها است که در آن یک حلقه تیازول به حلقه بنزنی متصل شده است و به صورت دو فرم تاتومری تیول و تیون وجود دارد که نشان دهنده ظرفیت مولکول برای تشکیل مشتقات جایگزین در اتم های گوگرد و نیتروژن است. این ماده از واکنش آنیلین با سولفور و کربن دی سولفید در شرایط افزایش فشار و دما تولید می شود و در صنعت مواد لاستیکی مانند دستکش، تایر و تیوب های ماشین، کفش های لاستیکی و ... کاربرد دارد.

Aneurin دارای دو حلقه هتروسیلیک است که یکی از آنها گوگردار به نام تیازول و دیگری حلقه ازت دار پیریمیدین است. حلقه پیریمیدین به صورت ۲و۵-دی متیل ۴-آمینوپیریمیدین و حلقه تیازول به صورت ۴-متیل ۵-هیدروکسی اتیل تیازول است. این دو حلقه توسط ازت حلقه تیازول و ریشه متیل کربن پیریمیدین به یکدیگر متصل می شوند. Aneurin یکی از ویتامین های محلول در آب است. این

تابع فوکویی $f(r)$ به عنوان مشتق اول چگالی الکترونی $\rho(r)$ نسبت به تعداد الکترون ها (N) در یک پتانسیل $v(r)$ خارجی ثابت تعریف می شود:

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad \text{رابطه (۷)}$$

تابع $f(r)$ به عنوان یک شاخص رفتار مولکولی از اهمیت قابل توجهی برخوردار است. تابع فوکویی میزان واکنش دهی محلی را به شکل زیر ارائه می دهد:

$$f^+(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}^+ \quad \text{رابطه (۸)}$$

هسته دوست

$$f^-(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}^- \quad \text{الکترون دوست}$$

$$f^0(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}^0 \quad \text{رادیکال}$$

این شاخص واکنش می تواند با استفاده از چگالی HOMO و LUMO (v_{LUMO} و v_{HOMO}) تخمین زده شود:

$$f^+(r) \approx v_{LUMO} \quad \text{رابطه (۹)}$$

$$f^-(r) \approx v_{HOMO}$$

$$f^0(r) \approx \frac{1}{2}(v_{HOMO}(r) + v_{LUMO}(r))$$

با استفاده از تقریب تفاضل محدود از تجزیه و تحلیل جمعیت مولیکن اتمها در بازدارنده ها و بسته به جهت انتقال الکترون داریم [۱۰]:

$$f_k^+(r) = q_k(N+1) - q_k(N) \quad \text{رابطه (۱۰)}$$

هسته دوست

$$f_k^-(r) = q_k(N) - q_k(N-1)$$

الکترون دوست

$$f_k^0(r) = \frac{q_k(N+1) - q_k(N-1)}{2}$$

رادیکال

بیشتر به جذب الکترون آن ماده است [۱۲، ۱۳، ۱۴ و ۱۵]. همچنین افزایش مقدار انرژی پایین ترین اوربیتال خالی مولکولی E_{LUMO} نشان دهنده تمایل بیشتر مولکول برای الکترون گیری است. E_{Total} نمایش دهنده میزان پایداری و تمایل ترکیب به الکترون دهی است. مقدار کمتر این پارامتر نمایش دهنده ناپایداری بیشتر، تمایل به الکترون دهی و جذب شیمیایی بیشتر است. مقادیر بیشتر تفاوت انرژی شکاف $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ دلالت بر واکنش کمتر ماده شیمیایی است و مقادیر پایین تر این اختلاف، نمایش دهنده بازدهی بیشتر بازدارنده و جداسازی راحت تر الکترون از آخرین اوربیتال اشغال شده و انتقال به اوربیتال d خالی فلز خواهد بود که نشان دهنده قدرت بالای جذب است. مطابق جدول ۲، بیش ترین مقدار E_{HOMO} و کمترین مقدار شکاف انرژی ΔE مربوط به MBT است. بین پارامترهای سختی و شکاف انرژی ارتباط مستقیمی برقرار است و مولکول پایدار مقدار شکاف انرژی بالاتری دارد. پس، ترکیبی با شکاف انرژی بیشتر واکنش پذیری کمتری دارد. نرمی S یک ترکیب شیمیایی، نشان دهنده واکنش پذیری آن ترکیب است. پس بازدارنده ای با کمترین مقدار سختی (بالاترین مقدار نرمی) واکنش پذیری و پیشگیری از خوردگی بیشتری خواهد داشت. از طرفی الکترون گاتیویته تمایل جذب الکترون توسط مولکول تعریف می شود و واکنش دو سیستم با الکترون گاتیویته مختلف (سطح فلز و مولکول بازدارنده) تا زمانی که پتانسیل های شیمیایی یکسان شود، با انتقال الکترون از مولکولی با الکترون گاتیوی کمتر (مولکول بازدارنده) به مقدار بیشتر (سطح فلز) ادامه می یابد. این مشاهدات با نتایج به دست آمده از درصد بازدهی حاصل از نتایج آزمایشگاهی نیز تطابق دارد [۱۶، ۱۷، ۱۸ و ۱۹]. از جدول ۲ می توان چنین پیش بینی کرد که مطابق نتایج DFT ماده MBT با انرژی کل کمتر، مقدار سختی کمتر، کسر الکترون منتقل شده بیشتر، الکترون گاتیویته کمتر، مقدار بالاتر ممان دو قطبی، بازدهی ممانعت کنندگی خوردگی و جذب شیمیایی بیشتری را نسبت به Aneurin خواهد داشت.

ویتامین تأثیرات بسیار مهمی در سوختن قندها در بدن و عملکرد اعصاب دارد و از راه روده جذب خون می شود. تغییراتی بر روی آن صورت می گیرد و آماده استفاده بافت ها می گردد. هر دو ماده پیش گفته از شرکت مرک آلمان تامین شدند. در این پژوهش در ابتدا نتایج مطالعات DFT و پارامترهای تئوری آن برای دو بازدارنده MBT و Aneurin با روش مجموعه پایه $B3LYP/6-31+G^*$ به وسیله نرم افزار Gaussian 09W استخراج شد.

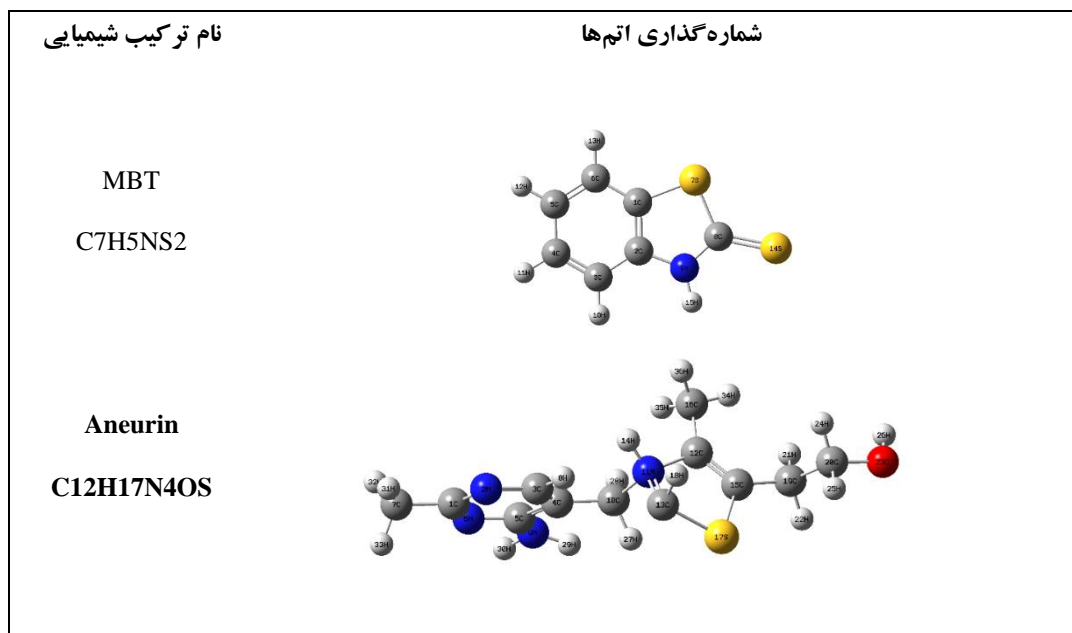
دو بازدارنده MBT (Mercapto Benzo Thiazole) و Aneurin جهت سنجش آزمایشگاهی میزان بازدارندگی و مقایسه با نتایج تئوری و نرم افزاری استفاده شدند. دستگاه آزمون پتانسیوستات مدل ZAHNER Elektrik IM6Ex به منظور انجام آزمایشات الکتروشیمیایی استفاده شد و جهت آنالیز داده های حاصله، نرم افزار THALES به کار گرفته شد. آرایش سه الکترودی شامل فولاد ۴۳۰ به عنوان الکتروود کار، پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکتروود مرجع بود و آزمون های الکتروشیمیایی در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد انجام شد. منحنی های پلاریزاسون با سرعت روبش $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ از -800 تا 200 میلی ولت نسبت به SCE استخراج شد. شیب های کاتدی و آندی تافل (β_c, β_a) از شاخه های کاتدی و آندی منحنی های تافل محاسبه شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ - مطالعات نرم افزاری DFT

ساختار شیمیایی بازدارنده ها و شماره گذاری اتم های آن در جدول ۱ نشان داده شده است. نتایج مطالعات DFT برای هر دو ماده با روش مجموعه پایه $B3LYP/6-31+G^*$ به وسیله نرم افزار Gaussian 09W استخراج شد که در جدول ۲ گزارش شده است. افزایش مقدار خروجی E_{HOMO} نشان دهنده تمایل مولکول برای اهدای الکترون و جذب شوندهی و اثربخشی بیشتر بازدارنده است. مقادیر کمتر، به معنای تمایل

جدول ۱ - ساختار شیمیایی بازدارنده ها



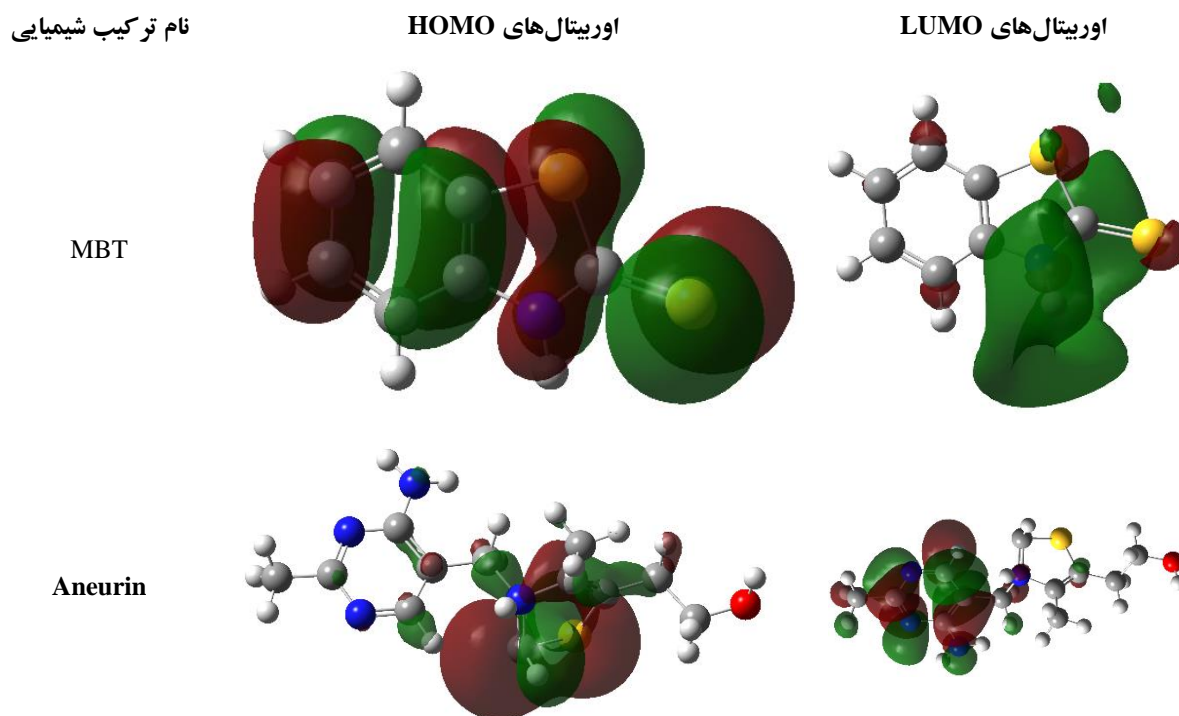
جدول ۲ - ویژگی های مولکول های بازدارنده حاصل از مدل سازی به روش DFT

ویژگی مولکول	E_{Total} /ev	E_{HOMO} /ev	E_{LUMO} /ev	ΔE /ev	سختی η /ev	کسر الکترون منتقل شده ΔN	ممان دوقطبی μ / D	الکترونگاتی وبته χ
MBT	-۳۱۵۷۸/۷۷	-۵/۱۳	-۲/۴۸	۲/۶۵	۱/۳۲	۱/۲۰	۱۰/۴۵	۳/۸۰
Aneurin	-۲۲۵۴۷/۶۳	-۸/۴۵	-۰/۴۵	۸/۰۰	۴/۰۰	۰/۳۱	۳/۳۲	۴/۴۵

سطح فلز، تشکیل فیلم بازدارنده و توانایی کنترل بالای خوردگی را دارند، مشخص شده است. به طور مثال برای ماده MBT بیشترین تراکم اوربیتال HOMO در اطراف گوگردهای موجود در گروه تیازولین و متصل به این گروه مشاهده شد که نسبت به Aneurin بیشتر و متراکم تر است.

اوربیتال های مولکولی HOMO و LUMO هر دو ترکیب شیمیایی در جدول ۳ نمایش داده شده است. این اوربیتال ها ترکیب خطی تمامی اوربیتال های موجود در ساختار مولکولی است. در این مدل نمایش، تفاوت رنگ ها نشان دهنده اختلاف علامت تابع موج است. در این مدل، سایت هایی از مولکول که غنی از الکترون بوده و توانایی اهدای الکترون به

جدول ۳ - نمایش اوربیتال های HOMO و LUMO بازدارنده ها



ماده Aneurin در اتم های C در نقاط مختلف مولکول بیشترین بار جزئی منفی مولکولی مشاهده شد. این نتایج نشان می دهد ساختار بزرگ ترکیب Aneurin موجب ایجاد ممانعت فضایی در اطراف هترواتم های گروه تiazول شده که اثر الکترون دهی آن را کمتر می کند و در نتیجه بازدارندگی ضعیف تری را نشان می دهد.

همچنین جدول ۶ جهت و بزرگی بردار ممان دو قطبی در گونه های مختلف را نشان می دهد. ممان دو قطبی کل، نشان دهنده قطبیت یک مولکول است. میزان بازدهی ممانت کننده ها با افزایش گشتاور دو قطبی افزایش می یابد [۱۴]. جذب فیزیکی، حاصل برهم کنش الکترواستاتیک بین مراکز بار مولکول ها و سطح فلز است. بنابراین، علامت مثبت ضریب μ در جدول ۲ نشانه ای از جذب سطحی به فلز با مکانیزم جذب فیزیکی است. مقدار این پارامتر برای ماده MBT ۱۰/۴۵ دبابی به دست آمد که عدد بالاتری بوده و نشان دهنده قابلیت جذب فیزیکی مناسب این ماده در کنار توانایی جذب شیمیایی آن است. علاوه بر بردار ممان دو قطبی، جدول ۶،

جدول ۴ موقعیت و بار اتم ها در ساختار مولکول ها و کاتیون آن ها را نشان می دهد. نواحی فعال شیمیایی مولکول های بازدارنده با محاسبه اندیس های فوکویی شناسایی می شوند. این شاخص به منظور اندازه گیری میزان واکنش دهی شیمیایی و نشانه ای از مناطق واکنش دهنده و رفتار هسته دوست و الکترون دوست مولکول هاست. مواضع یک مولکول با مقدار تابع فوکویی بزرگ تر، به لحاظ شیمیایی نرم تر از مناطقی با تابع فوکویی کوچک تر است. همچنین اندیس f_k^- مربوط به حمله الکترون دوست بوده و در مطالعات بازدارنده های آلی اهمیت فراوانی دارد. این اندیس به کمک بار اتمی مولیکان محاسبه می گردد. در واقع این اندیس چگونگی تغییر آرایش بار اتم ها در صورتی که ماده بازدارنده یک الکترون از دست دهد را نشان می دهد. پس اتم یا اتم هایی با اندیس بزرگتر، سایت های فعال شیمیایی در فرآیند جذب بازدارنده محسوب می شوند. نتایج تحلیل در جدول ۵ نشان داده شده است. در مولکول بازدارنده MBT با توجه به مقادیر اندیس فوق برای اتم های C و S در گروه تiazول و S متصل به تiazول و برای

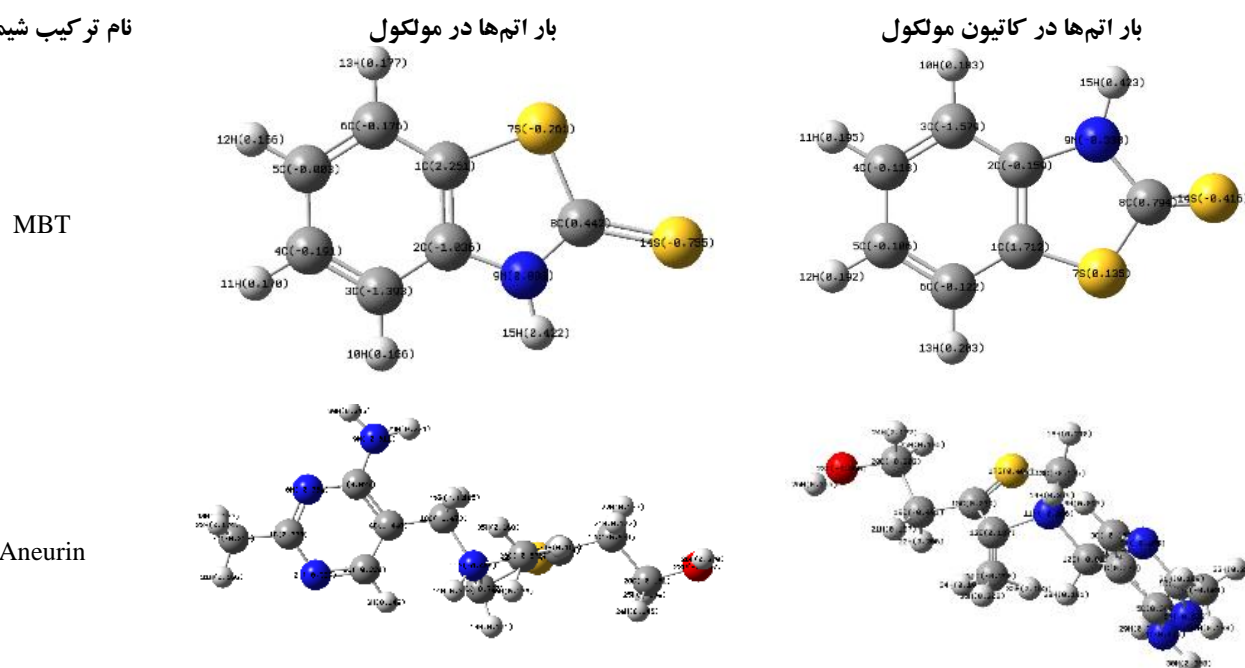
پتانسیل نزدیک S در گروه تiazول و S متصل به گروه تiazول متراکم تر هستند.

همچنین برای ماده Aneurin نیز این خطوط در اطراف اتم های S در گروه تiazولین و N های مربوط به گروه پیریمیدین تراکم بیشتری دارند که داده های اندیس فوکویی نیز وجود بار جزئی منفی در این نواحی از مولکول ها را نشان می داد. پس امکان ایجاد پیوند کووالانسی بین جفت الکترون ناپیوندی اتم های مولکول MBT و سطح فلز بیشتر است.

خطوط هم پتانسیل اطراف هر مولکول را نیز نشان می دهد. این خطوط در اطراف اتم هایی که بار جزئی منفی تری دارند به یکدیگر نزدیکترند. بازدارنده ها، انتقال بار الکترونی راحتی دارند. راندمان بازدارندگی مولکول های مختلف در سری همولوگ مواد آلی که فقط در هترواتم متفاوتند از رابطه زیر تبعیت می کند: $P > S > N > O$. از سوی دیگر، خاصیت الکترون گاتیویته، که توانایی جذب الکترون است، معکوس ترتیب فوق افزایش می یابد. برای مولکول MBT خطوط هم

جدول ۴ - تعیین بارهای اتمی مولکول و کاتیون آن به منظور محاسبه تابع f_k

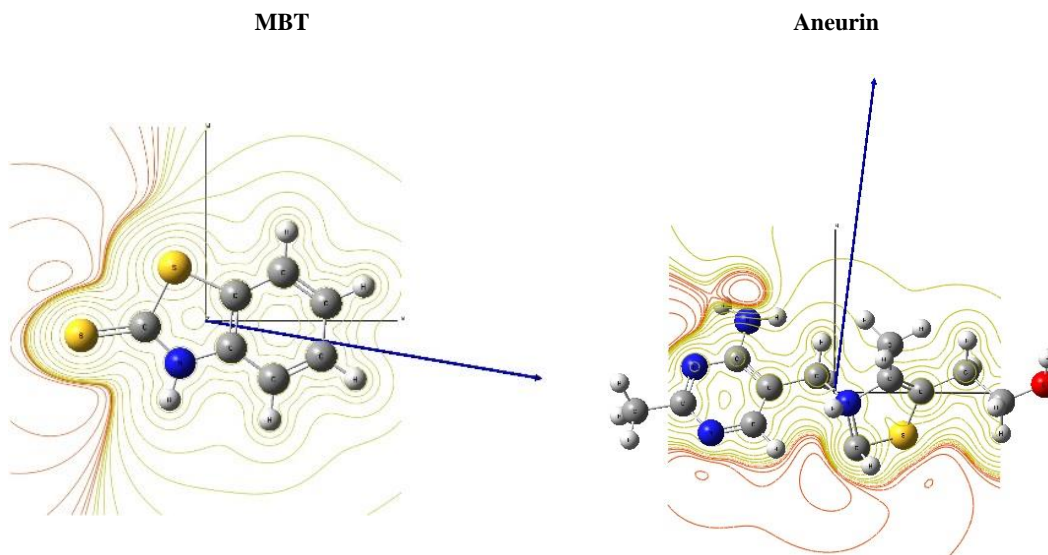
نام ترکیب شیمیایی



جدول ۵ - تابع f_k - مولکول های بازدارنده محاسبه شده از بار اتمی مولیکان

Aneurin										MBT				
f_k^-	q_{N-1}	q_N	اتم	شماره اتم	f_k^-	q_{N-1}	q_N	اتم	شماره اتم	f_k^-	q_{N-1}	q_N	اتم	شماره اتم
-۰/۳۸۳	-۰/۴۹۱	-۰/۸۷۴	C	۱۹	-۰/۲۴۵	۰/۶۱۸	۰/۳۷۳	C	۱	۰/۵۴۹	۱/۷۱۲	۲/۲۶۱	C	۱
۰/۰۵۷	-۰/۲۰۸	-۰/۱۵۱	C	۲۰	۰/۱۳۶	-۰/۴۶۵	-۰/۳۲۹	N	۲	-۰/۸۷۷	-۰/۱۵۹	-۱/۰۳۶	C	۲
-۰/۰۳۵	۰/۱۸۷	۰/۱۵۲	H	۲۱	-۰/۱۷۱	-۰/۱۶۷	-۰/۳۳۸	C	۳	۰/۱۸۶	-۱/۵۷۹	-۱/۳۹۳	C	۳
-۰/۰۳۳	۰/۲۰۶	۰/۱۷۳	H	۲۲	۰/۸۶۵	۰/۵۷۵	۱/۴۴۰	C	۴	-۰/۰۷۳	-۰/۱۱۸	-۰/۱۹۱	C	۴
۰/۰۰۳	-۰/۵۶۰	-۰/۵۵۷	O	۲۳	-۰/۳۶۲	۰/۳۸۹	۰/۰۲۷	C	۵	۰/۱۰۳	-۰/۱۰۶	-۰/۰۰۳	C	۵
-۰/۰۲۶	۰/۱۷۲	۰/۱۶۶	H	۲۴	۰/۲۴۸	-۰/۶۱۲	-۰/۳۶۴	N	۶	-۰/۰۵۴	-۰/۱۲۲	-۰/۱۷۶	C	۶
-۰/۰۱۲	۰/۱۶۶	۰/۱۵۴	H	۲۵	۰/۲۰۳	-۰/۶۸۴	-۰/۳۶۷	C	۷	-۰/۳۹۶	۰/۱۳۵	-۰/۲۶۱	S	۷
۰/۰۰۴	۰/۳۶۶	۰/۳۷۰	H	۲۶	۰/۰۵۳	۰/۰۹۶	۰/۱۴۹	H	۸	-۰/۳۷۲	۰/۷۹۴	۰/۴۴۲	C	۸
-۰/۰۱۳	۰/۲۲۹	۰/۲۱۶	H	۲۷	-۰/۱۳۶	-۰/۴۷۵	-۰/۶۱۱	N	۹	۰/۳۴۶	-۰/۳۳۸	۰/۰۰۸	N	۹
-۰/۰۱۲	۰/۱۹۱	۰/۱۷۹	H	۲۸	-۰/۶۶۰	-۰/۸۱۳	-۱/۴۷۳	C	۱۰	-۰/۰۱۷	۰/۱۸۳	۰/۱۶۶	H	۱۰
-۰/۰۰۷	۰/۳۳۱	۰/۳۲۴	H	۲۹	-۰/۱۹۲	-۰/۲۶۶	-۰/۴۵۸	N	۱۱	-۰/۰۲۵	۰/۱۹۵	۰/۱۷۰	H	۱۱
-۰/۰۱۷	۰/۳۶۰	۰/۳۴۳	H	۳۰	۰/۴۴۲	۰/۱۳۷	۰/۵۷۹	C	۱۲	-۰/۰۲۶	۰/۱۹۲	۰/۱۶۶	H	۱۲
-۰/۰۲۳	۰/۱۸۹	۰/۱۶۶	H	۳۱	-۰/۵۴۵	-۰/۱۷۵	-۰/۷۲۰	C	۱۳	-۰/۰۲۶	۰/۲۰۳	۰/۱۷۷	H	۱۳
-۰/۰۱۴	۰/۱۸۸	۰/۱۷۴	H	۳۲	۰/۰۲۰	۰/۳۷۹	۰/۳۹۹	H	۱۴	-۰/۳۳۹	-۰/۴۱۶	-۰/۷۵۵	S	۱۴
-۰/۰۳۵	۰/۲۱۲	۰/۱۷۷	H	۳۳	۰/۲۷۵	۰/۰۳۹	۰/۳۱۴	H	۱۵	۰/۰۱۹	۰/۴۲۳	۰/۴۴۲	H	۱۵
-۰/۰۲۵	۰/۱۹۱	۰/۱۶۶	H	۳۴	-۰/۳۷۳	-۰/۲۹۸	-۰/۶۷۱	C	۱۶					
۰/۰۰۳	۰/۱۶۵	۰/۱۶۸	H	۳۵	-۰/۰۰۸	۰/۴۰۳	۰/۳۹۵	S	۱۷					
-۰/۰۳۰	۰/۲۰۸	۰/۱۷۸	H	۳۶	-۰/۰۶۹	۰/۲۲۰	۰/۱۵۱	H	۱۸					

جدول ۶ - هندسه بهینه سازی شده، بردار مماس دو قطبی و نمایش خطوط هم پتانسیل مولکول ها



۳-۲- آزمایشات پلاریزاسیون

به منظور بررسی و راستی آزمایی نتایج محاسبات حاصل از DFT در غلظت های مختلف دو ماده، از آزمون پلاریزاسیون کاتدی و آندی تافل استفاده شد. نمودارهای تافل فولاد در محیط ۱ مولار HCl در حضور و عدم حضور غلظت های مختلف دو بازدارنده در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، مطابق شکل های ۱ و ۲ نشان داده شده است. پتانسیل خوردگی (E_{corr})، چگالی جریان (I_{corr})، شیب های کاتدی و آندی تافل (β_c, β_a)، پوشاندگی سطح (θ)، بازدهی بازدارنده ($\eta\%$) و مقاومت پلاریزاسیون (R_p) محاسبه و در جداول ۷ و ۸ فهرست شدند. درجه پوشش سطح (θ) و درصد بازدهی بازدارنده ($IE\%$) با استفاده از معادلات زیر محاسبه شد:

$$IE \% = \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \times 100 \quad \text{رابطه (۱۱)}$$

$$\theta = \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \quad \text{رابطه (۱۲)}$$

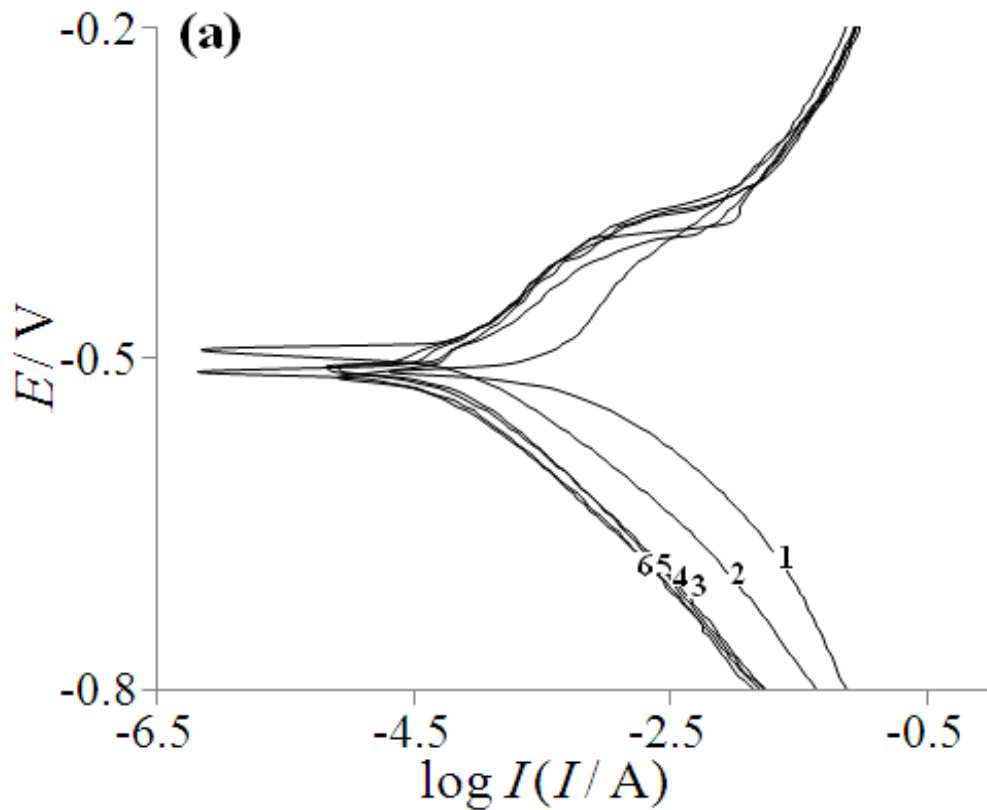
که در آن I و I_0 به ترتیب چگالی جریان خوردگی در حضور و عدم حضور بازدارنده است. مقادیر مقاومت پلاریزاسیون (R_p) از معادله شناخته شده استرن گیری [۱۵] محاسبه شد:

$$R_p = \left(\frac{b_a \cdot b_c}{2.303 i_{corr} (b_a + b_c)} \right) \quad \text{رابطه (۳)}$$

منحنی های تافل در محلول هایی با غلظت های مختلف MBT در شکل ۱ و پارامترهای خوردگی فولاد E_{corr} ، β_a و R_p ، i_{corr} ، β_c در جدول ۷ نشان داده شد. نتایج به دست

آمده نشان داد که افزایش غلظت MBT، کاهش چگالی جریان خوردگی I_{corr} و در نتیجه افزایش بازده بازدارنده را به همراه داشت. کاهش جریان های آندی و کاتدی در حضور MBT را می توان ناشی از مسدود کردن مکان های فعال با تشکیل یک فیلم محافظ بر سطح الکتروود دانست. E_{corr} در مقایسه با پتانسیل مشاهده شده در محلول بدون بازدارنده ثابت باقی مانده است. این نتایج نشان می دهد که این ماده به عنوان یک بازدارنده ترکیبی عمل می کند و سرعت هر دو واکنش کاتدی احیای هیدروژن و آندی انحلال فلز را کاهش می دهد. بازدهی بازدارنده با افزایش غلظت آن افزایش می یابد. منحنی های پلاریزاسیون آندی و کاتدی مربوط به غلظت های مختلف Aneurin در شکل ۲ نشان داده شده است. مقادیر پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از منحنی های پلاریزاسیون در جدول ۸ خلاصه شده است. در غلظت های بالاتر Aneurin، چگالی جریان آندی کمتری اندازه گیری شد که نشان دهنده نرخ خوردگی پایین تر است.

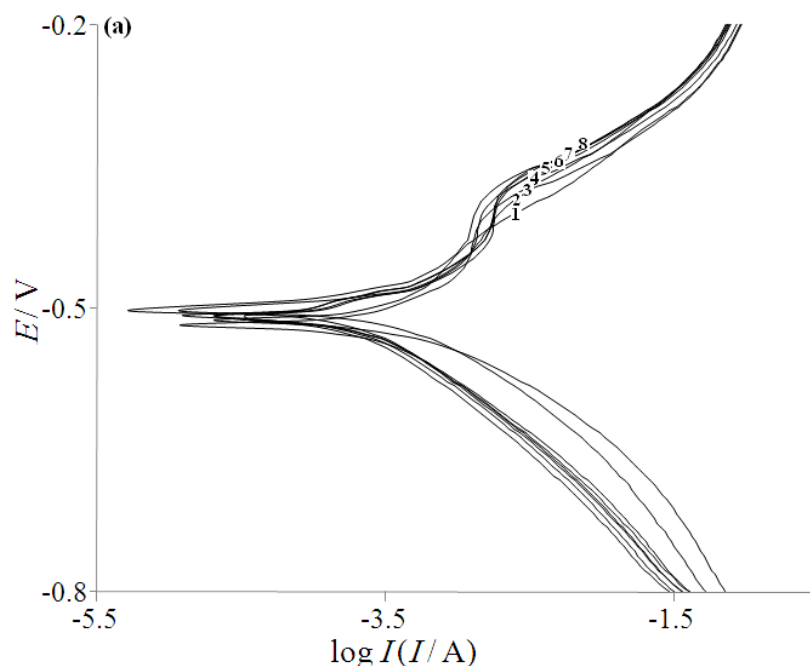
نتایج نشان می دهد که این بازدارنده را نیز می توان به عنوان بازدارنده خوردگی ترکیبی طبقه بندی کرد. همان طور که از نتایج به دست آمده مشهود است میزان درصد بازدارندگی ماده Aneurin با افزایش غلظت بیشتر می شود، ولی این پارامتر در تمامی غلظت ها در مقایسه با ماده MBT کمتر است. بیشترین مقدار درصد بازدارندگی MBT در ۲۵ درجه سانتی گراد ۸۸٪ در غلظت ۲۰۰ ppm بود. پس مطابق با نتایج DFT و آزمایشگاهی، ماده MBT نسبت به ماده Aneurin عملکرد بازدارندگی خوردگی قوی تری دارد.



شکل ۱ - منحنی های پلاریزاسیون آندی و کاتدی (تافل) فولاد در محلول ۱ مولار HCl بدون بازدارنده و با غلظت های مختلف MBT (۱) بدون بازدارنده (۲) ۵۰ ppm (۳) ۱۰۰ ppm (۴) ۱۵۰ ppm (۵) ۲۰۰ ppm (۶) ۲۵۰ ppm

جدول ۷ - پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از منحنی های پلاریزاسیون تافل بازدارنده MBT

MBT / 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%	θ
Blank	۴۵۹/۶	-۵۱۳/۵	۷۱/۵	۱۵۷	۴۶/۴۱	۲۱۰/۹	-	-
۵۰	۱۲۰/۰	-۴۹۳/۵	۹۲/۸	۱۲۳	۹۱/۹۳	۵۵/۰۸	۷۳/۹	۰/۷۳
۱۰۰	۹۲/۰۶	-۵۱۱/۹	۱۱۱	۱۰۴	۲۵۳/۲۰	۴۲/۲۵	۸۰/۰	۰/۸۰
۱۵۰	۷۱/۰۵	-۵۰۹/۳	۱۰۶	۱۰۹	۳۲۸/۴۰	۳۲/۶۱	۸۴/۵	۰/۸۴
۲۰۰	۶۳/۳۸	-۵۱۸/۰	۹۹/۶	۱۱۴	۳۶۴/۲۰	۲۹/۰۹	۸۶/۲	۰/۸۶
۲۵۰	۵۴/۷۴	-۵۱۳/۳	۸۸/۷	۱۰۰	۳۷۲/۹۰	۲۵/۱۲	۸۸/۱	۰/۸۸



شکل ۲. منحنی‌های پلاریزاسیون آنودی و کاتدی (تافل) فولاد در محلول ۱ مولار HCl بدون بازدارنده و با غلظت های مختلف Aneurin (۱) بدون بازدارنده (۲) ۱۵۰۰ ppm (۳) ۳۰۰۰ ppm (۴) ۶۰۰۰ ppm (۵) ۱۲۰۰۰ ppm (۶) ۱۸۰۰۰ ppm (۷) ۲۴۰۰۰ ppm (۸) ۳۰۰۰۰ ppm

جدول ۸ - پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون تافل بازدارنده Aneurin

Aneurin ppm(×۱۰۰)	I _{corr} / μA cm ⁻²	E _{corr} / mV	β _c / mV dec ⁻¹	β _a / mV dec ⁻¹	RP / ohm cm ²	C.R. / mpy	IE%	θ
Blank	۴۵۹/۶	-۵۱۳/۵	۷۱/۵	۱۵۷	۴۶/۴۱	۲۱۰/۹	-	-
۱۵	۴۲۲/۴	-۵۲۹/۴	۹۹/۸	۱۳۳	۵۸/۶۱	۱۹۳/۹	۸/۱۱	۰/۰۸
۳۰	۳۹۲/۶	-۵۰۴/۹	۱۰۱	۱۲۶	۶۱/۰۰	۱۸۰/۲	۱۴/۵	۰/۱۴
۶۰	۳۴۷/۹	-۵۲۲/۱	۹۰/۲	۱۱۰	۶۱/۸۵	۱۵۹/۷	۲۴/۳	۰/۲۴
۱۲۰	۲۸۴/۹	-۵۱۰/۱	۱۱۱	۹۰/۲	۷۵/۷۴	۱۳۰/۸	۳۸/۲	۰/۳۸
۱۸۰	۲۴۷/۷	-۵۰۷/۴	۱۱۷	۸۱/۳	۸۳/۸۹	۱۱۳/۷	۴۶/۱	۰/۴۶
۲۴۰	۲۲۵/۲	-۵۱۱/۱	۹۴/۷	۷۴/۹	۸۰/۶۳	۱۰۳/۴	۵۱/۰	۰/۵۱
۳۰۰	۲۱۱/۴	-۵۰۸/۳	۱۰۷	۶۹/۴	۸۶/۴۶	۹۷/۰۴	۵۴/۱	۰/۵۴

نتیجه گیری

DFT در علوم خوردگی به یک عامل اصلی مرتبط کننده برخی مفاهیم سنتی و تجربی با مکانیک کوانتومی تبدیل شده است. مطابق نتایج داده‌های حاصل از تئوری تابع چگالی، اوربیتال‌های مرزی (HOMO و LUMO) مولکول‌های شیمیایی، در تعریف واکنش پذیری دارای اهمیت بودند. ارتباط خوبی بین بازدهی بازدارندگی خوردگی و E_{HOMO} برقرار شد که با توانایی مولکول برای از دست دادن الکترون متناسب بود. از آن جا که جذب سطحی یک بازدارنده روی فلز بر اساس برهم کنش از دست دادن و پذیرفتن الکترون ترکیب بازدارنده و اوربیتال خالی d اتم سطح فلز است، مقادیر بالاتر E_{HOMO} ماده MBT تمایل اهدای الکترون مولکول را نشان می‌دهد در مقایسه با ماده Aneurin که گیرنده الکترون قوی‌تر با مقدار E_{HOMO} کمتر بود. ارتباط بین مقدار سختی و E_{HOMO} - E_{LUMO} به شکل فیزیکی بیان شد. واضح است که ساختار مولکولی پایدارتر، شکاف انرژی بیشتری خواهد داشت. از این رو، MBT با شکاف انرژی بیشتر، واکنش پذیری کمتری از Aneurin با شکاف انرژی کوچکتر دارد.

علاوه بر این پیش بینی می‌شد که ماده MBT با انرژی کل کمتر، مقدار سختی کمتر، کسر الکترون منتقل شده بیشتر، الکترون‌گاتیویته کمتر و مقدار بالاتر ممان دو قطبی، بازدهی ممانعت کنندگی خوردگی و جذب شیمیایی قوی تری نسبت به Aneurin خواهد داشت. از طرفی آزمون‌های الکتروشیمیایی خوردگی نیز نشان داد که هر دو ترکیب شیمیایی سرعت دو واکنش کاتدی احیای هیدروژن و آندی انحلال فلز را کاهش می‌دهند و از نوع بازدارنده‌های ترکیبی هستند. منحنی‌های تافل نشان دادند که با افزایش غلظت بازدارنده‌ها، بازدهی بازدارنده به شکل پیوسته افزایش می‌یابد. بازدهی بازدارندگی ppm ۲۰۰ از ماده MBT در ۲۵ درجه سانتیگراد ۸۸٪ بود که بیشتر از بازدارنده Aneurin بود. این اختلاف ناشی از وجود هترواتم‌های گروه تiazol در ترکیب MBT بود به شکلی که بدون ایجاد ممانعت فضایی و الکترونی قوی تر امکان تشکیل فیلم و اتصال به سطح فلز را فراهم می‌کرد.

مراجع

- [1] A. Ostovari; S.M. Hoseinieh; M. Peikari; S.R. Shadizadeh and S.J. Hashemi, "Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid)", Corrosion Science, Pp. 1935-1949, 2009.
- [2] R.W. Revie, "Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering". John Wiley & Sons, 2008.
- [3] S. A. Bradford, Corrosion Control, Edmonton, CASTI Publishing Inc, 2002.
- [4] D. Dwivedi; K. Lepková and T. Becker, "Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods.", RSC Advances, Pp. 4580-4610, 2017.
- [5] M.S. Masoud; M.K. Awad; M.A. Shaker and M.M. El-Tahawy, "The role of structural chemistry in the inhibitive performance of some aminopyrimidines on the corrosion of steel." Corrosion Science, Pp. 2387-2396, 2010.
- [6] I.B. Obot; D.D. Macdonald & Z.M. Gasem, "Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview.", Corrosion Science, Pp. 1-30, 2015.
- [7] N. Khalil, "Quantum chemical approach of corrosion inhibition." Electrochimica Acta, pp. 2635-2640, 2003.
- [8] F. Bentiss; M. Traisnel; H. Vezin; H.F. Hildebrand; and M. Lagrenee, "2,5-Bis (4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole and 2,5-bis (4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media.", Corrosion Science, Pp. 2781-2792, 2004.
- [9] L.H. Mendoza-Huizar, and C.H. Rios-Reyes, "Chemical reactivity of Atrazine employing the Fukui function.", Journal of the Mexican Chemical Society, Pp. 142-147, 2011.
- [10] K. Fukui, "Role of frontier orbitals in chemical reactions.", Science, Pp. 747-754, 1982.
- [11] A.Y. Musa; A.A.H. Kadhum; A.B. Mohamad; A.A.B. Rahoma and H. Mesmari, "Electrochemical and quantum chemical calculations on 4,4-dimethylloxazolidine-2-thione as inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid.", Journal of Molecular Structure, Pp.233-237, 2010.
- [12] 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. Pp. 1609-1621, 2008.
- [13] R.G. Parr and R.G. Pearson, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, Journal of the American Chemical Society, Vol. 105, No. 26, 1983, Pp. 7512-7516.

- [14] A.M. Mustafa; F.F. Sayyid; N. Betti; L.M. Shaker; M.M. Hanoon; A.A. Alamiery; A.A. Kadhum and M.S. Takriff, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid environment by 1-amino-2-mercapto-5-(4-(pyrrol-1-yl) phenyl)-1, 3, 4-triazole, *South African Journal of Chemical Engineering*, Vol. 39, No. 1, 2022 Pp. 42-51.
- [15] A.S. Fouda; H.S. El-Desoky; M.A. Abdel-Galeil; and D. Mansour, Niclosamide and dichlorphenamide: New and effective corrosion inhibitors for carbon steel in 1M HCl solution. *SN Applied Sciences*, No. 3, 2021, Pp. 1-20.
- [16] K.F. Khaled and M.M. Al-Qahtani, The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 113, No. 1, 2009, Pp. 150-158.
- [17] H.H. Rasul; D.M. Mamad; Y.H. Azeez; R.A. Omer and K.A. Omer, Theoretical investigation on corrosion inhibition efficiency of some amino acid compounds. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2023, Pp. 150-158.
- [18] M. Yadav; R.R. Sinha; T.K. Sarkar; I. Bahadur and E.E. Ebenso, Application of new isonicotinamides as a corrosion inhibitor on mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, EDX, AFM and DFT investigations. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 212, 2015, Pp. 686-698.
- [19] H. Wang; X. Wang; L. Wang, and A. Liu, DFT study of new bipyrazole derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors. *Journal of Molecular Modeling*, Vol. 13, 2007, Pp. 147-153.
- [20] G. Gao, and C. Liang, "Electrochemical and DFT studies of β -amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass." *Electrochimica Acta*, Pp. 4554-4559, 2007.
- [21] M. Stern, & A.L. Geary, "Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves." *Journal of the electrochemical society*, Pp. 56-63, 1957.