

بررسی تجربی و نظری بازدارندگی یک کمپلکس شیف باز-کبالت در محیط اسید کلریدریک بر روی فولاد نرم

بهرروز جعفری^۱، مجتبی نصر اصفهانی^{۲*}، علی اشرفی^۳

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۳- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

*m-nasresfahani@iaun.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۱/۰۸/۱۰، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۱/۱۷)

چکیده

این مقاله به بررسی تجربی و نظری بازدارندگی کمپلکس شیف باز-کبالت بنام بیس [N-(۲ و ۲ آمینو اتیل آمینو) اتانل ۲- هیدروکسی ۵- متوکسی بنزالدهید] کبالت (III) کلرید (CS) بر روی خوردگی فولاد نرم در محیط اسید کلریدریک ۰/۵ مولار می‌پردازد. از روش پلاریزاسیون برای ارزیابی بازده بازدارندگی خوردگی استفاده شد. نتایج تجربی نشان داد که CS یک بازدارنده خوب برای خوردگی فولاد نرم در اسید کلریدریک ۰/۵ مولار بوده و یک حداکثر بازده بازدارندگی ۸۴٪ را در غلظت ۴۰۰ ppm نشان می‌دهد. از طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR) به منظور بررسی نوع جذب بازدارنده و تاثیر هم‌نیروزیایی یون‌ها بر روی فولاد استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی اثر شاخص بازدارندگی بازدارنده را نشان داد. محاسبات کوانتومی نرمی بیشتر CS را نسبت به لیگاند متناظر نشان می‌دهد که نتیجه آن اثر بازدارندگی بیشتر کمپلکس نسبت به لیگاند متناظر به تنهایی است.

واژه‌های کلیدی:

فولاد نرم، خوردگی، بازدارنده، کمپلکس فلزی، محاسبات شیمی کوانتومی، اسید کلریدریک

۱- مقدمه

[۱-۴]. فرآیند جذب فقط به طبیعت و بار فلز بستگی ندارد، بلکه به ساختار شیمیایی بازدارنده نیز بستگی دارد. بازدارنده‌ها اغلب با جذب بر سطح فلز و تشکیل فیلم، از فلز در برابر حملات گروه‌های خورنده محافظت می‌کند. موثرترین بازدارنده‌های آلی حاوی هترو اتم‌هایی مانند اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و پیوندهای چندگانه در ملکول‌هایشان هستند که از طریق آن‌ها

یکی از بهترین روش‌های شناخته شده برای حفاظت از خوردگی فلزات استفاده از بازدارنده‌ها می‌باشد. بازدارنده‌ها مواد شیمیایی می‌باشد که با سطح فلز یا محیطی که سطح در معرض آن قرار دارد برهمکنش نشان می‌دهد. بازدارنده‌ها از طریق دو فرایند جذب فیزیکی و جذب شیمیایی به سطح فلز متصل می‌شود، که در نهایت میزان مشخصی حمایت از سطح به عمل می‌آورد

است. نقش شیمی کوانتومی در مطالعات ممانعت از خوردگی در آینده رو به افزایش خواهد بود و به سمت بررسی‌های سازوکار پیچیده شیمیایی این فرایند در سطح مولکولی، سوق پیدا خواهد کرد [۱۰]. برای بررسی ممانعت از خوردگی فلزات در برابر محلول آبی با ترکیبات آلی، طراحی یک لیگاند مناسب که جذب سطح شده و با درگیر شدن با گروه‌های عاملی ترکیبات حمله‌کننده، سطح فلزی مورد نظر را از آسیب حفظ کند، ضروری است. بنابراین، کیفیت جذب سطحی مولکول آلی مورد نظر با سطح و میزان پایداری ترکیب مورد نظر در حضور و غیاب عوامل محیطی اهمیت دارد و بر میزان موفقیت ممانعت از خوردگی تأثیرگذار است. هندسه مولکول بازدارنده در حالت پایه آن و ماهیت اوربیتال‌های مولکولی آن، پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) و بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) در خواص فعالیت بازدارنده‌ها درگیر می‌باشد. خواص بازدارندگی یک ترکیب اغلب با انرژی HOMO، LUMO، و اختلاف HOMO-LUMO در ارتباط است. به‌رحال اساساً بهتر است که رابطه خواص بازدارندگی با انرژی یونیزاسیون (IP)، الکترونخواهی (EA) و شکاف نوار مولکولی (ΔE_{MBG}) مشخص شود. بنابراین محاسبه این خواص بطور نظری سودمند است.

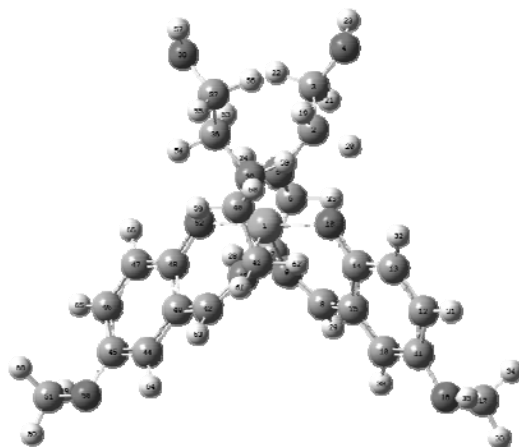
هدف از این تحقیق بررسی مشخصات جذب و خواص بازدارندگی یک کمپلکس فلزی بر پایه فلز کبالت و لیگاند شیف باز [N-(۲ و ۲-آمینو اتیل آمینو) اتانل ۲- هیدروکسی ۵- متوکسی بنزالدهید] بر روی فولاد کم کربن در محیط اسید کلریدریک با استفاده از آزمون‌های کاهش وزن، پلاریزاسیون و محاسبات مکانیک کوانتم می‌باشد. ساختار شیمیایی این کمپلکس در شکل شماره (۱) آمده است. این کمپلکس دارای هترو اتم‌های زیادی بوده و دارای دو گروه هیدروکسیل آزاد می‌باشد که می‌تواند با سطح فلز برهمکنش نشان دهد، ضمن اینکه بر روی حلقه بنزن آن در موقعیت پارا گروه دهنده الکترون متوکسی قرار دارد و امکان ارتقاء خواص بازدارندگی از طریق گروه‌های دهنده متوکسی وجود دارد. علاوه بر این، CS به

روی سطح فلز جذب می‌شوند. مشاهده شده است که جذب اساساً به خواص فیزیکی شیمیایی معین گروه‌های بازدارنده مانند گروه‌های عاملی، دانسیته الکترونی در اتم دهنده، مشخصه اوربیتال π و ساختار الکترونی ملکول وابسته است [۵].

برای انتخاب صحیح بازدارنده‌ها، تکنیک‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی همراه با تکنیک‌های آنالیز سطح می‌تواند برای مشخصه‌یابی بازدارنده‌ها استفاده شود، هرچند نیاز به یک روش سیستماتیک برای مشخصه‌یابی برهمکنش بین ملکول‌های بازدارنده آلی و سطوح فلزی به منظور یافتن بازدارنده‌های خوردگی جدید و موثر وجود دارد. گونه‌های مختلفی از ترکیبات آلی از جمله شیف بازها به عنوان بازدارنده به منظور جلوگیری از خوردگی فولاد ساده کربنی در محیط‌های اسیدی گزارش شده است. شیف بازها به دلیل جرم مولکولی بالا، حضور گروه‌هایی با پیوند دو گانه کربن و نیتروژن (C=N)، وجود پیوندهای π و جفت الکترون‌های آزاد بر روی اتم N، بازده بازدارندگی خوبی در محیط‌های اسیدی دارد [۶-۷]. علاوه بر شیف بازها رفتار ضد خوردگی کمپلکس‌های فلزی شیف بازها نیز بطور محدود مورد تحقیق قرار گرفته است [۸-۹]. عبدالقادر و همکارانش به بررسی خواص بازدارندگی یک نوع شیف باز سالپری و کمپلکس آن با فلز کبالت در خوردگی فولاد نرم در محیط اسید سولفوریک پرداخته‌اند [۸]. آن‌ها دریافتند که مولکول حجیم کمپلکس می‌تواند بیش از یک موقعیت فعال را بر روی سطح فلز پوشاند، در نتیجه بازدارندگی کمپلکس از بازدارندگی لیگاند سالپر به تنهایی بیشتر بود.

محاسبات کوانتومی به طور گسترده برای مطالعه مکانیزم‌های واکنش‌ها و تفسیر نتایج آزمایشگاهی و هم‌چنین حل ابهامات شیمی بکار می‌رود. در این روش مفید به بررسی مکانیسم‌های واکنش در مولکول و پارامترهای الکترونیکی پرداخته می‌شود که با استفاده از محاسبات نظری و با روش‌های کامپیوتری شیمی کوانتوم انجام می‌گیرد. ارزیابی مطالعات خوردگی نظری نشان می‌دهد که شیمی کوانتومی ابزار توانمندی برای مطالعه بنیادین و در سطح مولکولی فرایندهای وابسته به ممانعت از خوردگی

اندازه کافی حجیم می‌باشد تا سطح بزرگی از فلز را مسدود نماید. با توجه به این جنبه‌های مطلوب این ماده برای تحقیق حاضر سنتز شد.



شکل (۱): شکل فضایی کمپلکس شیف بیس کبالت کلرید

جدول (۱): ساختار شیمیایی و نام‌ها

ساختار شیمیایی	نام
	<p>بیس [N-(۲ و ۲ آمینو اتیل آمینو) اتانل ۲- هیدروکسی ۵- متوکسی بنزالدهید] کبالت (III) کلرید</p> <p>$[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3)_2]\text{Cl}$</p>
	<p>(۲ و ۲ آمینو اتیل آمینو) اتانل ۲- هیدروکسی ۵- متوکسی بنزالدهید</p>

۲- مواد و روش تحقیق

۱-۲- سنتز بازدارنده

از ترکیب ۱/۵ میلی مول ۲- هیدروکسی ۵- متوکسی بنزالدهید با ۱/۵ میلی مول ۲- (۲- آمینو اتیل آمینو) اتانل در ۱۰ میلی لیتر اتانل خالص، شیف باز مورد نظر سنتز می‌شود. سپس ۰/۱۶ میلی مول کبالت کلرید (III) به محصول شیف باز حاصل اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۴۸ ساعت رها شد تا کریستال‌های قهوه‌ای رنگ کمپلکس شیف باز- کبالت سنتز شود. کلیه مواد

شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفته است. نام و ساختار شیمیایی کمپلکس و بازدارنده متناظر در جدول شماره (۱) آورده شده است.

۲-۲- الکتروود

ترکیب شیمیایی نمونه فولاد کم کربن بکار گرفته شده در جدول شماره (۲) آمده است. نمونه‌های آزمون پلاریزاسیون استوانه‌ای شکل با قطر ۱۱ میلی‌متر (سطح مقطع ۱ سانتی‌متر

شستشو با آب مقطر و سپس چربی زدایی با اتانل خالص و در نهایت خشک کردن با هوای خشک قرار گرفت. محلول مورد آزمایش اسید کلریدریک ۰/۵ مولار می باشد.

۲-۴- محاسبات کوانتومی

محاسبات کوانتومی برای کمپلکس مورد تحقیق و لیگاند مربوطه در سطوح AM1، PM3 و B3LYP، با استفاده از مجموعه پایه های استاندارد 6-31G، 6-311G و 6-311G** و 6-311++G** بدون تحمیل تقارن، با استفاده از نرم افزار گوسین و کامپیوتری با پردازشگر Intel® Core™ i7 بهینه گردید. این روش ها از پرکاربردترین روش های محاسبات کوانتومی برای بررسی اثرات ممانعت از خوردگی است [۱۰]. پس از به دست آوردن ساختار بهینه این ترکیبات، برای ارزیابی رفتار الکترونی آن ها و در نتیجه میزان آسیب پذیری در برابر حملات گروه های عاملی و اسیدی، شاخص های مختلفی نظیر گاف انرژی (HLE یا ΔE)، و قطبش پذیری الکتریکی مولکول ها محاسبه شد. کلیه محاسبات در فاز گازی انجام شد.

۲-۵- اندازه گیری طیف FTIR

طیف های FTIR بوسیله دستگاه طیف سنج FTIR مدل Tensor 27 ساخت شرکت Bruker انجام شد. نمونه های فولاد نرم برای مدت ۲۴ ساعت در ۱۰۰ میلی لیتر محلول اسید کلریدریک ۰/۵ مولار حاوی مقادیر ۲ ppm و ۵۰ ppm بازدارنده غوطه ور شد. به منظور جلوگیری از آسیب به لایه محافظ روی سطوح فولاد نرم از طیف انعکاسی FTIR استفاده شد. هم چنین از نمونه کریستال کمپکس طیف عبوری FTIR گرفته شد.

۲-۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی

مشخصه یابی میکرو ساختار نمونه های فولاد نرم با استفاده از دستگاه SEM مدل Leo 435vp ساخت کشور انگلستان انجام شد. نمونه های مورد استفاده در مشاهدات SEM بطور مکانیکی پولیش شد و در محلول اسید کلریدریک ۰/۵ مولار به مدت ۱۲ ساعت در حضور ۴۰۰ ppm بازدارنده و بدون حضور بازدارنده مورد بررسی قرار گرفت.

مربع) و ضخامت ۵ میلی متر بود که با رزین اپوکسی مانت شد تا فقط یک طرف سطح آن در معرض محلول قرار گیرد. نمونه ها با لحیم به سیم مسی متصل شده است.

جدول (۲): ترکیب شیمیایی (درصد وزنی) از فولاد بکار رفته به عنوان الکتروود.

عناصر	ترکیب شیمیایی		عناصر	ترکیب شیمیایی
Fe	۹۸/۹۷	-	Cr	۰/۱۳۱
C	۰/۰۹۹	-	Mo	۰/۰۴۰۶
Si	۰/۱۶۶	-	Cu	۰/۱۸۵
Mn	۰/۳۴۶	-	Al	۰/۰۱۳۲
P	>۰/۰۰۸	-	V	۰/۰۰۶۵
S	۰/۰۰۷۱	-	Ti	۰/۰۰۶۲
Ni	>۰/۰۲۵	-		

۲-۳- اندازه گیری الکتروشیمیایی

اندازه گیری های الکتروشیمیایی بوسیله دستگاه Princeton Applied Research نوع Parstat ۲۲۷۳ انجام شد. روش کار به روش مرسوم سه الکترودی می باشد که در آن الکتروود شمارنده پلاتینیوم، الکتروود مرجع Ag/AgCl و الکتروود کاری نمونه فولاد مورد آزمون است. مدت زمان غوطه وری الکتروود کاری قبل از شروع آزمایش ۲۵ دقیقه به منظور رسیدن به حالت پایا در نظر گرفته شد. مطالعات پلاریزاسیون با نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه و دامنه پتانسیل از ۲۵۰- به نسبت OCP تا ۱۲۵۰+ به نسبت OCP بود. هر آزمون به منظور کاهش خطا سه بار تکرار شد. راندمان بازدارندگی (%IE_p) از رابطه زیر محاسبه شد:

برای هر غلظت از بازدارنده، راندمان بازدارندگی (%IE_p) از رابطه (۱) بدست می آید.

$$IE_w(\%) = \frac{(I_0 - I)}{I} \times 100 \quad (1)$$

که I و I₀ دانسیته جریان خوردگی بدون و با اضافه کردن بازدارنده می باشد [۱۱]. نمونه ها قبل از آزمون پلاریزاسیون تحت عمل سمباده زنی به ترتیب ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۰۰ و ۸۰۰

۳- نتایج و بحث

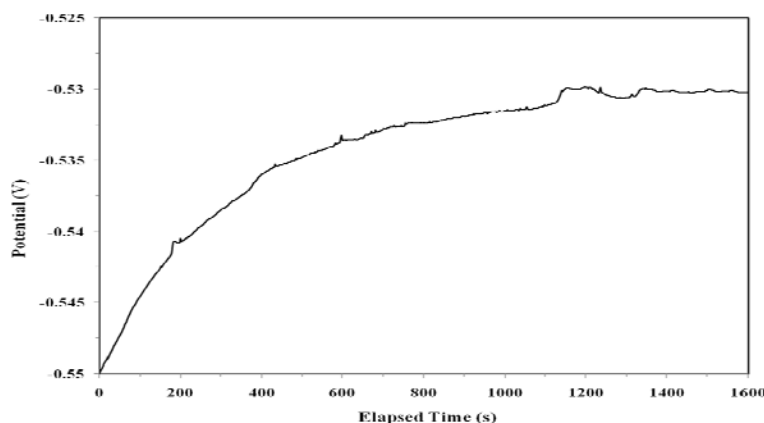
۳-۱- پتانسیل - زمان

آزمون پتانسیل- زمان برای تعیین مدت زمان لازم برای رسیدن نمونه به حالت پایا در محلول انجام شد. شکل شماره (۲) نمودار پتانسیل بر حسب زمان می باشد که قبل از آزمون پلاریزاسیون بدست آمده است. این نمودار نشان می دهد که پس از زمان ۲۳ دقیقه، پتانسیل ثابت شده است و می توان پس از این زمان آزمون های پلاریزاسیون را انجام داد.

۳-۲- پلاریزاسیون

شکل شماره (۳) منحنی های پلاریزاسیون برای فولاد نرم در ۰/۵ مولار HCl در غیاب و حضور غلظت های مختلف بازدارنده را نشان می دهد. در جدول شماره ۳ پارامترهای

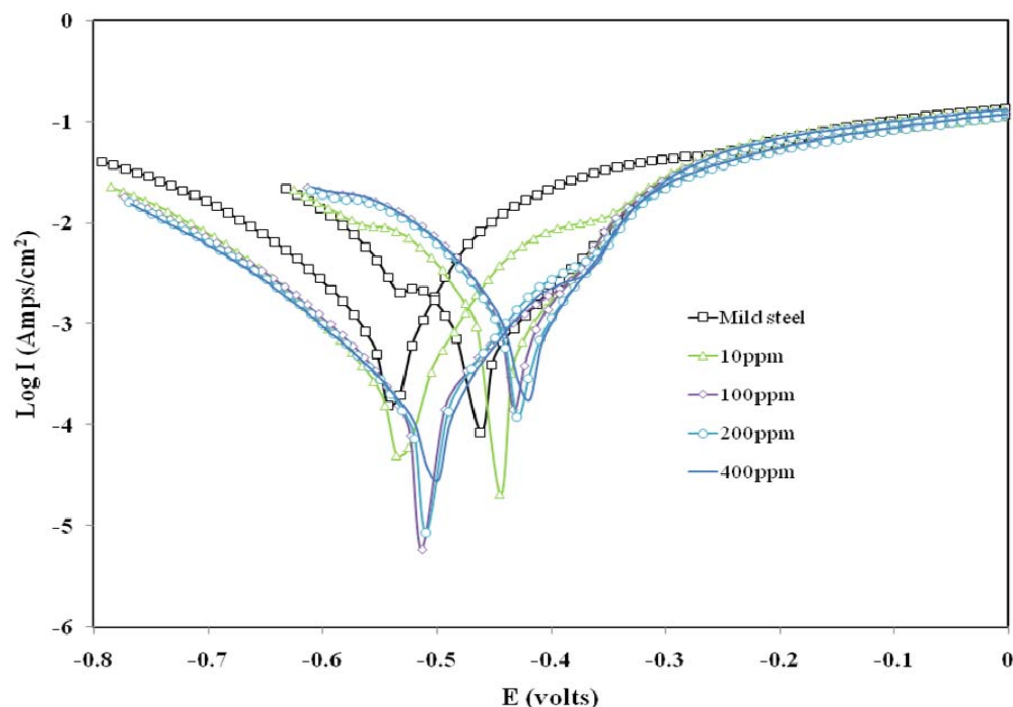
الکتروشیمیایی خوردگی مانند پتانسیل خوردگی، شیب های آندی و کاتدی و دانسیته جریان خوردگی با روش برون یابی تافل از نمودار شکل ۳ محاسبه شده است. دانسیته جریان خوردگی از برون یابی نمودار پلاریزاسیون و راندمان بازدارندگی از معادله شماره (۱) بدست آمده است. شیب خطوط تافل معرف شیب های آندی β_a و کاتدی تافل β_c می باشد. با افزایش غلظت بازدارنده، دانسیته جریان خوردگی کاهش یافته و پتانسیل خوردگی به آرامی به سمت مقادیر مثبت میل کرده و راندمان افزایش یافته است. تغییر در شیب های خطوط آندی و کاتدی نشان می دهد که بازدارنده فوق از نوع مختلط می باشد.



شکل (۲): منحنی پتانسیل بر حسب زمان

جدول (۳): پارامترهای الکتروشیمیایی خوردگی مانند پتانسیل خوردگی، شیب های آندی و کاتدی و دانسیته جریان خوردگی

غلظت بازدارنده (PPM)	Ag/AgCl-Ecorr _v (mV)	$-\beta_c$ (mV decade ⁻¹)	β_a (mV decade ⁻¹)	I _{corr} (mA cm ⁻²)	IE(%)
۰	۵۳۹	۱۲۸	۹۷	۹/۶E-۴	-
۱۰	۵۳۳	۱۱۷	۹۳	۲/۹E-۴	۶۹/۸
۱۰۰	۵۱۱	۱۱۲	۱۰۳	۱/۷E-۴	۸۱/۵
۲۰۰	۵۱۰	۱۱۵	۹۷	۱/۶E-۴	۸۲/۸
۴۰۰	۵۰۲	۱۲۱	۹۵	۱/۵E-۴	۸۴/۱



شکل (۳): منحنی پلاریزاسیون آندی و کاتدی در اسید کلریدریک ۰/۵ مولار در غیاب و حضور بازدارنده در غلظت‌های: الف: ۱۰ ppm، ب: ۱۰۰ ppm، ج: ۱۰۰۰ ppm، د: ۲۰۰۰ ppm، ه: ۴۰۰۰ ppm

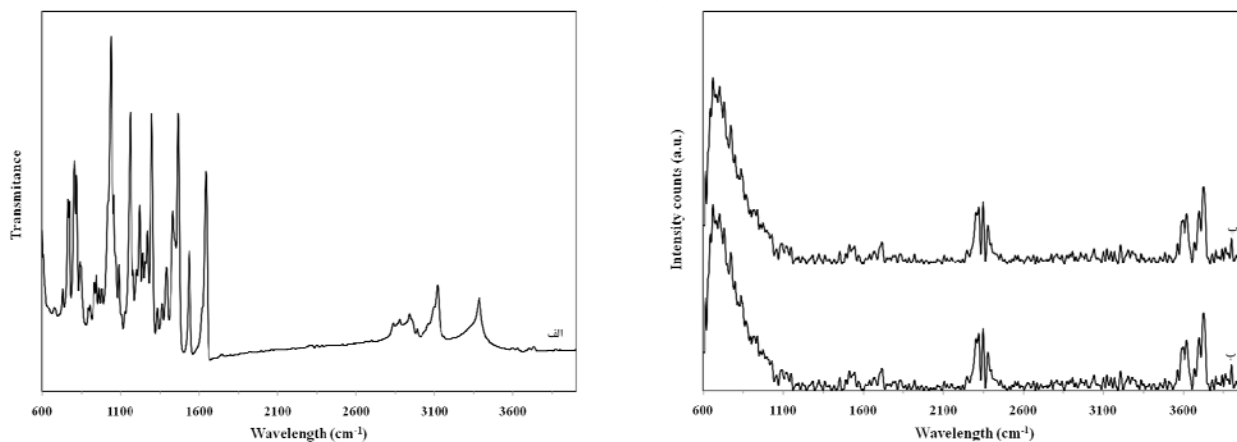
۳-۳-۳- مشخصه‌یابی سطح

طیف FTIR عبوری کمپلکس شیف باز- کبالت و طیف‌های FTIR انعکاسی مربوط به نمونه فولاد بدون غوطه‌وری در محلول اسید کلریدریک و پس از غوطه‌وری در اسید کلریدریک حاوی غلظت ۵۰ ppm از بازدارنده در شکل شماره (۴) نشان داده شده است.

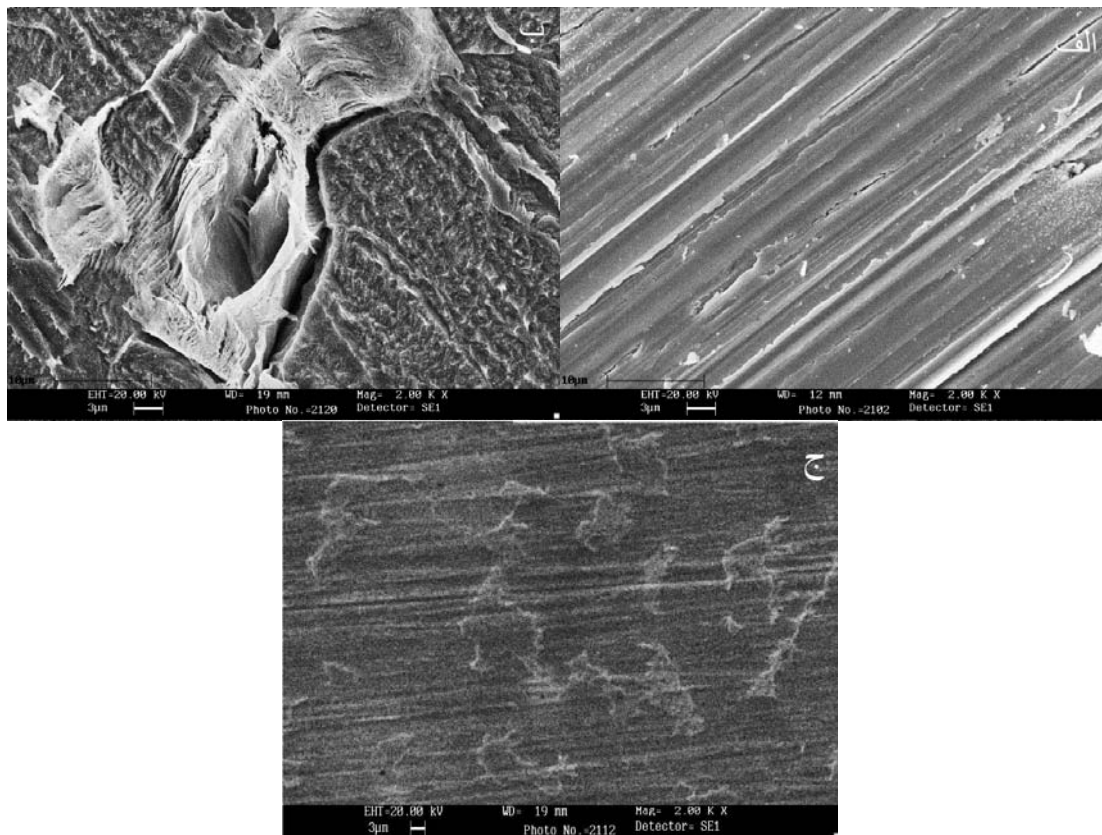
همان‌طور که مشاهده می‌شود طیف FTIR نمونه‌های غوطه‌ور در اسید حاوی بازدارنده در مقایسه با نمونه فولاد خام تغییر اندکی کرده است و پیک شاخصی به دست نیامده است که گویای این است که بازدارنده فوق با پیوندهای ضعیف واندروالس جذب سطحی فلز شده است. این داده‌ها موید جذب فیزیکی بازدارنده بر روی سطح فلز است.

با توجه به کاتیونی بودن کمپلکس مورد تحقیق، جذب کمپلکس می‌تواند از طریق اثرات هم‌نیروزیایی یون کلرید رخ دهد که در توافق با نتایج تحقیقات سایر محققین می‌باشد [۱۲].

با اضافه شدن بازدارنده به محیط واکنش، مولکول‌های بازدارنده با جذب صفحه‌ای مولکول‌های خنثی، به وسیله جذب فیزیکی بین جفت الکترون‌های آزاد اتم N و O و الکترون‌های π حلقه آروماتیک جذب می‌شود [۱۳]. بنابراین سطح به وسیله مولکول‌های بازدارنده به طور کامل پوشانده می‌شود. تصاویر SEM حاصل از سطح نمونه‌های فولادی پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در اسید کلریدریک ۰/۵ مولار بدون بازدارنده و در حضور بازدارنده در شکل‌های (۵-ب) و (۵-ج) نشان داده شده است. شکل شماره ۵-الف تصور SEM نمونه فولاد نرم را قبل از غوطه‌وری نشان می‌دهد. این تصاویر نشان می‌دهد که سطح نمونه شدیداً در غیاب بازدارنده آسیب دیده است و میزان خسارت کمتری به سطح در مقایسه با شکل شماره (۵-ب) در غیاب بازدارنده وارد شده است.



شکل (۴): طیف FTIR از نمونه‌ها پس از غوطه‌وری در محلول حاوی بازدارنده الف: ۲ ppm و ب: ۵۰ ppm.



شکل (۵): تصاویر میکروسکوپ الکترونی: الف) فولاد لخت، ب) فولاد پس از غوطه‌وری در اسید کلریدریک ۰/۵ مولار به مدت ۲۴ ساعت بدون بازدارنده، ج) فولاد پس از غوطه‌وری در اسید کلریدریک ۰/۵ مولار به مدت ۲۴ ساعت در حضور بازدارنده.

۳-۴- محاسبات الکتروشیمیایی

مولکول بر مکانیسم بازدارندگی و راندمان بازدارندگی می‌تواند به نتایج محاسبات شیمی کوانتومی مراجعه نمود، زیرا طی فرایند جذب فیزیکی، ساختار مولکول تغییر قابل توجهی نمی‌کند و

با توجه به اینکه کمپلکس مورد نظر بر روی سطح فولاد، به صورت فیزیکی جذب شده است، برای بررسی اثر ساختار

جدول (۴): برخی پارامترهای شیمی کوانتومی محاسبه شده برای کمپلکس و لیگاند متناظر آن.

Method	Parameters	Values	
Complex :			
B3LYP/6-31g	HF-energy	-۸۱۲۴۶/۰۹۴۳۸	
	E _{HOMO} (eV)	-۷/۷۱۳۶۰۱۴۸	
	E _{LUMO} (eV)	-۴/۵۰۱۷۵۳۸۸	
	ΔE (eV)	۱۲/۲۱۵۳۵۵۳۶	
	μ (D)	۲/۸۳۱۵	
B3LYP/6-311g	HF-energy	-۸۱۲۵۹/۶۵۹۴۸	
	E _{HOMO} (eV)	-۷/۹۰۲۳۴۱۷۲	
	E _{LUMO} (eV)	-۴/۶۸۵۳۲۶۸۸	
	ΔE (eV)	۱۲/۵۸۷۶۶۸۶	
	μ (D)	۲/۸۹۸۴	
B3LYP/6-311g**	HF-energy	-۸۱۲۷۲/۶۳۴۶۳	
	E _{HOMO} (eV)	-۷/۸۳۴۸۹۵۶۴	
	E _{LUMO} (eV)	-۴/۶۰۴۵۵۴۷۶	
	ΔE (eV)	۱۲/۴۳۹۴۵۰۴	
	μ (D)	۲/۷۶۴۱	
B3LYP/6-311++g**	HF-energy	-۸۱۲۷۳/۶۱۵۱۵	
	E _{HOMO} (eV)	-۷/۹۴۶۹۴۳۱۶	
	E _{LUMO} (eV)	-۴/۷۰۸۷۱۵۴۴	
	ΔE (eV)	۱۲/۶۵۵۶۵۸۶	
	μ (D)	۲/۵۷۶۷	
Ligand :			
B3LYP/6-311++g	HF-energy	-۲۱۸۳۸/۲۵۸۶۹۱۱۷۸۸	
	E _{HOMO} (eV)	(α)	-۹/۳۸۳۹۷۹۸
		(β)	-۹/۳۷۷۹۹۶۶۸
	E _{LUMO} (eV)	(α)	-۶/۳۶۳۵۹۲۰۴
		(β)	-۷/۸۵۵۰۲۰۶۸
	ΔE (eV)	(α)	۲/۴۷۶۴۶۷۷۶
		(β)	۱/۵۲۲۹۷۶
μ (D)	۴/۷۳۷۱		

Fe :	E _{HOMO} (eV)	-۰/۲۰۱۸۲	
	E _{LUMO} (eV)	-۰/۱۲۳۷۶	

Complex	Ligand	
LUMOFe - HOMObase	(α):	۹/۲۶۰۲۱۹۸
	(β):	۹/۲۵۴۲۳۶۶۸

حفظ می‌شود. برای مقایسه مکانیزم بازدارندگی و راندمان بازدارندگی بازدارنده مقادیر HOMO و LUMO برای کمپلکس مورد تحقیق و لیگاند متناظر با آن بدست آمده. مقادیر HOMO و LUMO بدست آمده در جدول شماره (۴) آمده است.

قانون کلی اصل اسید و باز سخت و نرم (HSAB) بیانگر این حقیقت است که تمایل اسید سخت به باز سخت و اسید نرم به باز نرم می‌باشد [۱۴-۱۵]. به عبارت دیگر اتم‌های فلزی به عنوان اسید نرم شناخته می‌شوند و مولکول‌های سخت دارای فاصله HOMO و LUMO زیاد و مولکول‌های نرم دارای فاصله HOMO و LUMO کم می‌باشند. بنابر نتایج محاسبات کوانتومی مندرج در جدول شماره (۴)، تفاوت انرژی HOMO و LUMO برای کمپلکس کمتر از لیگاند متناظر است، در نتیجه کمپلکس باز نرم‌تری نسبت به لیگاند می‌باشد. بنابراین مولکول کمپلکس تمایلات پیوندی بالاتری (جذب و بازده بازدارندگی بیشتر) به طرف اتم فلزی آهن نسبت به مولکول لیگاند دارد که منجر می‌شود بهتر از لیگاند بر روی سطح آهن جذب شود. علاوه بر این میزان الکترون‌های انتقال یافته (ΔN) بر اساس محاسبات کوانتومی بدست می‌آید [۱۶].

$$\Delta N = \frac{(\chi_{Fe} - \chi_{inh})}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (2)$$

در اینجا χ_{inh} و χ_{Fe} مقدار مطلق الکترونگاتیویته آهن و مولکول بازدارنده می‌باشد و η_{inh} و η_{Fe} سختی مطلق آهن و مولکول بازدارنده را نشان می‌دهد. این مقادیر به الکترونیخواهی (A) و پتانسیل یونیزاسیون (I) بستگی دارد.

$$\chi = (I+A)/2 ; \eta = (I-A)/2 \quad (3)$$

که IP و EA به ترتیب به E_{HOMO} و E_{LUMO} وابسته است [۱۴].

$$I = -E_{HOMO} ; A = -E_{LUMO} \quad (4)$$

ΔN افزایش می‌یابد، در حالی که اگر $\Delta N < 3/6$ باشد، بازده بازدارندگی کاهش می‌یابد [۱۸، ۱۶]. در اینجا ملکول‌های کمپلکس دهنده الکترون هستند و اتم‌های سطحی آهن گیرنده الکترون می‌باشند. همانطور که از داده‌های جدول شماره (۴) مشخص است، کمپلکس از لیگاند متناظر خود، از مقادیر توانایی اهدا الکترون بالاتر و در نتیجه راندمان بازدارندگی بیشتری برخوردار است که این نتایج توسط داده‌های تجربی تایید می‌شود. در واقع کمپلکس به سطح فولاد نرم متصل شده و بنابراین یک لایه بازدارنده جذبی در مقابل خوردگی فصل مشترک محلول اسید کلریدریک / فولاد تشکیل می‌شود.

برای اتم آهن مقادیر تئوری χ برابر 7 eVmol^{-1} و η برابر 0 eVmol^{-1} (الکترون ولت) بکار می‌رود [۱۷]، تا بتوان تعداد الکترون‌های انتقال یافته (ΔN) از بازدارنده به اتم‌های آهن را محاسبه کرد. تعداد الکترون‌های انتقال یافته، به شدت وابسته به روش محاسبات کوانتومی بکار گرفته شده دارد. بنابر این اصطلاح "تعداد الکترون‌های منتقل شده" به معنی "توانایی اهدای الکترون" می‌باشد و به معنی تعداد الکترون‌هایی که الکترون دهنده را ترک کرده و وارد مولکول گیرنده الکترون می‌شود، نیست. با استفاده از معادله (۲) مقادیر توانایی اهدا الکترون (ΔN) محاسبه شده و در جدول شماره (۵) آورده شده است. اگر $\Delta N > 3/6$ باشد، بازده بازدارندگی با افزایش مقادیر

جدول (۵): برخی پارامترهای مولکولی محاسبه شده برای اجزا کمپلکس.

		IP	EA	χ	η	ΔN
Complex		+۷/۹۴۶۹۴۳۱۶	-۴/۷۰۸۷۱۵۴۴	۱/۶۱۹۱۱۳۸۶	۶/۳۲۷۸۲۹۳	۰/۴۲۵۱۷۶۳۰۳
Ligand	(α)	+۹/۳۸۳۹۷۹۸	-۶/۳۶۳۵۹۲۰۴	۱/۵۱۰۱۹۳۸۸	۷/۸۷۳۷۸۵۹۲	۰/۳۴۸۶۱۲۸۶۴
	(β)	+۹/۳۷۷۹۹۶۶۸	-۷/۸۵۵۰۲۰۶۸	۰/۷۶۱۴۸۸	۸/۶۱۶۵۰۸۶۸	۰/۳۶۲۰۰۹۲۶۸
Iron		-	-	۷	۰	-

۴- نتیجه گیری

- ۱- با افزایش غلظت بازدارنده، راندمان و پوشانندگی سطحی افزایش می‌یابد. هم‌چنین این بازدارنده از نوع مختلط است.
- ۲- محاسبات کوانتومی انجام شده از هر دو روش گویای این است که کمپلکس شیف باز از لیگاند متناظر با خود، راندمان بالاتری از لحاظ بازدارندگی خوردگی دارد.
- ۳- داده‌های طیف FTIR گویای این حقیقت است که کاتیون‌های بازدارنده با اثر هم‌افزایی جذب سطحی فلز می‌شوند.
- ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی تأییدی بر راندمان بالای بازدارنده در حضور کمپلکس شیف باز- کبالت می‌باشد.

۵- تشکر و قدردانی

هزینه‌های این پژوهش با کمک مالی معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی نجف آباد انجام شده است.

۶- مراجع

- [1] E. A. Noor, A.H. Al-Moubaraki, "Thermodynamic Study of Metal Corrosion and Inhibitor Adsorption Processes in Mild Steel/1-Methyl-4[4'(-X)-Styrylpyridinium Iodides / Hydrochloric Acid Systems", *Materials Chemistry and Physics*, No. 110, pp. 145-154, 2008.
- [2] A.K. Singh, S.K. Shukla, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, "Investigation of Adsorption Characteristics of N,N'-(Methylimino)Dimethylidene Di-2,4-Xylidine as Corrosion Inhibitor at Mild Steel/Sulphuric Acid Interface" *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, No. 43, pp. 463-472, 2012.
- [3] M. Gopiraman, N. Selvakumaran, D. Kesavan, R. Karvembu, "Adsorption and Corrosion Inhibition Behaviour of N-(Phenylcarbamothioyl)Benzamide on Mild Steel in Acidic Medium", *Progress in Organic Coatings*, No. 73, pp. 104-111, 2012.

- [12] M. Lashgari, M. R. Arshadi, M. Biglar, "Experimental and Theoretical Studies of Media Effects on Copper Corrosion in Acidic Environments Containing 2-Amino-5-Mercapto-1,3,4-Thiadiazole", *Journal of the Iranian Chemical Society*, No. 7, pp. 478-486, 2010.
- [13] S.A. Ali, H.A. Al-Muallem, S.U. Rahman, M.T. Saeed, "Bis-Isoxazolidines: A New Class of Corrosion Inhibitors of Mild Steel in Acidic Media", *Corrosion Science*, No. 50, pp. 3070-3077, 2008.
- [14] R.G. Pearson, "Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry", *Inorganic Chemistry*, No. 27, pp. 734-740, 1988.
- [15] E.C. Koch, "Acid-Base Interactions in Energetic Materials: I. The Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) Principle-Insights to Reactivity and Sensitivity of Energetic Materials", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, No. 30, pp. 5-16, 2005.
- [16] V.S. Sastri and J.R. Perumareddi, "Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors", *Corrosion*, No. 53, pp. 617-622, 1997.
- [17] F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel, "Influence of 2,5-Bis (4-Dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole on Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Media", *Journal of Applied Electrochemistry*, No. 31, pp. 41-48, 2001.
- [18] I. Lukovits, E. Kalman, F. Zucchi, "Corrosion Inhibitors-Correlation between Electronic Structure and Efficiency", *Corrosion*, No. 57, pp. 3-8, 2001.
- [4] S.V. Ramesh, A.V. Adhikari, "N'-[4-(Diethylamino) Benzyldine]-3-[[8-(Trifluoromethyl) Quinolin-4-yl] Thio] Propanohydrazide as an Effective Inhibitor of Mild Steel Corrosion in Acid Media", *Materials Chemistry and Physics*, No. 115, pp. 618-627, 2009.
- [5] K.C. Emregu, M.Hayvali, "Studies on the Effect of Vanillin and Protocatechualdehyde on the Corrosion of Steel in Hydrochloric Acid", *Materials Chemistry and Physics*, No. 83, pp. 209-216, 2004.
- [6] S.Bilgic, N.Caliskan, "The effect of N-(1-Toluidine) Salicylaldimine on the Corrosion of Austenitic Chromium-Nickel Steel", *Applied Surface Science*, No. 152, pp. 107-114, 1999.
- [7] M. Dündükcü, B. Yazici, M. Erbil, "The Effect of Indole on the Corrosion Behaviour of Stainless Steel", *Materials Chemistry and Physics*, No. 87, pp. 138-141, 2004.
- [8] A.M. Abdel-Gaber, M.S. Masoud, E.A. Khalil, E.E. Shehata, "Electrochemical Study on the Effect of Schiff Base and Its Cobalt Complex on the Acid Corrosion of Steel", *Corrosion Science*, No. 51, pp. 3021-3024, 2009.
- [9] N. Sari and A. Aytac, "Correlation in Between Inhibition Efficiencies and Stability Constants of The Schiff Bases and Their Metal Complexes", *Asian Journal of Chemistry*, No. 21, pp. 839-848, 2009.
- [10] G. Gece, "The Use of Quantum Chemical Methods in Corrosion Inhibitor Studies", *Corrosion Science*, No. 50, pp. 2981-2992, 2008.
- [11] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, A. Gandomi-Niasar, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, "The Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Media by Two Schiff Base Compounds", *Journal of Material Science*, No. 44, pp. 2444-2453, 2009.