

## مطالعه اثر بازدارندگی مایع یونی ایمیدازولیومی بر خوردگی فولاد زنگ نزن - ۳۱۶ با استفاده از آزمون های الکتروشیمیایی و نظریه های کوانتومی

رضا صفری<sup>۱\*</sup>، علی احسانی<sup>۲</sup>، حمیدرضا ابراهیمی<sup>۳</sup>، مصطفی کیامهر<sup>۴</sup>

۱- استادیار، گروه شیمی (شیمی فیزیک)، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران

۲- دانشیار، گروه شیمی (الکتروشیمی)، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران

۳- دانشیار، مرکز تحقیقاتی مهندسی پیشرفته، واحد شهر مجلسی، دانشگاه آزاد اسلامی، مجلسی، اصفهان، ایران

۴- استادیار، گروه شیمی (شیمی آلی)، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران

\*عهده دار مکاتبات: Safari\_physicalchemistry@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۲/۰۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۴/۱۹

**چکیده:** در این پژوهش، اثر بازدارندگی ترکیب مایع یونی- ایمیدازولی در خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ (درمحلول اسیدی HCl) به کمک آزمون های الکتروشیمیایی، مانند منحنی های پلاریزاسیون و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی، مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، بررسی ها نشان داد که جذب این بازدارنده بر سطح فولاد از مدل هم دمای لانگمویر پیروی نمود و مقدار انرژی آزاد گیبس جذب سطحی این بازدارنده برابر ۸/۵۷- کیلو ژول بر مول است. سپس، با استفاده از نظریه تابعیت چگالی (DFT) و نظریه کوانتومی اتم-در-مولکول، AIM، جهت مطالعه ساختار آلی-الکترونی و سازوکار انتقال محلی بار و انرژی در یک سامانه مولکولی ایمیدازولی در مقیاس اتمی استفاده شد. در این راستا، خواص الکترونی بسترهای اتمی (مانند چگالی الکترونی و لاپلاسی آن) و همچنین گاف میان اربیتال های مرزی (HLG) این سامانه آلی-مولکولی بررسی و محاسبه شد. نتایج به دست آمده نشان داد که این مایع یونی پیشنهادی می تواند به عنوان یک مهارکننده سبز مورد استفاده قرار گیرد که از لحاظ اقتصادی سنتز آزمایشگاهی آن نیز مقرون به صرفه هست. مطالعات کوانتومی نیز نشان داد که اتم های نیتروژن این بازدارنده نقش بسزایی در توزیع محلی انتقال بار و انرژی درون مولکولی (و به تبع آن چگونگی رخداد سازوکارهای الکتروشیمیایی سامانه) دارند.

### واژه های کلیدی:

بازدارنده خوردگی، جذب سطحی، فولاد زنگ نزن، امپدانس و نظریه ی اتم-در-مولکول.

### ۱- مقدمه

است. بررسی ها نشان داده است که فرسایش ناشی از خوردگی می تواند باعث بروز یک زیان عظیم اقتصادی در این صنایع شود. به همین دلیل، تاکنون مطالعات و بررسی های گوناگونی به منظور کاهش میزان ضرر و زیان خوردگی در صنایع مختلف انجام شده است. اگرچه، معمولاً حذف کامل اثرات خوردگی امکان پذیر است، اما روش های مختلفی در راستای کاهش این اثرات

از جمله مشکلات و معضلات کنونی بسیاری از صنایع مادر و پایه ای کشور (مانند نفت، گاز فولاد و پتروشیمی، تولید برق، ذوب آهن، حمل و نقل، آب و فاضلاب و...) مشکل فرسایش و خوردگی زود هنگام ادوات فلزی این واحدهای صنعتی است. زیرا، مصرف روز افزون مواد شیمیایی خورنده در این واحدهای صنعتی، موجب افزایش رو به رشد زیان های مالی و جانی شده

تعدادی از بازدارنده‌های که هم اکنون مورد استفاده قرار می‌گیرند آن است که تولید آنها توجیه اقتصادی ندارد.

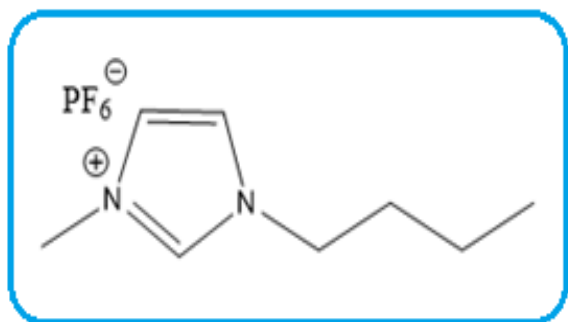
علاوه بر این، با توجه به محدوده و دامنه وسیع کاربرد فولاد در صنایع مختلف، بررسی سازوکار خوردگی و میزان پایداری انواع فولاد در محیط‌های شیمیایی گوناگون از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. به عنوان مثال، یکی از مهمترین معضلات و چالش‌های استفاده از فولاد در محیط‌های اسیدی (مانند شستشوی/غوطه‌وری در اسید) در صنایع مختلف، مسئله خوردگی آن در این محیط می‌باشد. پیرامون حل این مشکل، روش‌ها و راهکارهای متعددی ارائه شده است [۶-۷].

همچنین، از آنجایی که، بیشتر فولادهای زنگ‌نزن دارای ساختار اتمی-مولکولی نسبتاً مقاوم در مقابل سازوکارهای فرسایشی/خوردگی (حتی در دماهای نسبتاً بالا) می‌باشند، بنابراین، از این فولادها در صنایع مختلف، مانند صنایع نفتی/گازی، صنایع پتروشیمی، صنایع نظامی/دفاعی و صنایع پزشکی، به طور گسترده استفاده می‌شود. از جمله پرکاربردترین فولاد‌های رایج در صنایع مختلف، فولاد ۳۱۶ (دارای ۱۶٪ کروم، ۱۰٪ نیکل و ۲٪ مولیبدن) است. از اینرو، تاکنون، روش‌های مختلفی جهت بهبود خواص شیمیایی-فیزیکی فولاد ۳۱۶ ارائه شده است. به عنوان مثال، سازوکار خوردگی در این نوع فولاد در محیط‌های خورنده اسیدی HCl و H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> مطالعه و بررسی شده است [۱۴-۱۵]. همچنین، اثر بازدارندگی بنزیمیدازول (Benzimidazole)، تعدادی از اسیدهای آمینه (Aminoacids)، برخی مشتقات پلی-وینیلی (Polyvinyl) و ترکیب پلی اتیلن گلیکول (Poly-ethylene glycols) بر خوردگی فولاد ۳۱۶ در محیط‌های خورنده مطالعه و بررسی شده است [۱۶-۱۸]. به علاوه، در یک سری پژوهش‌های نوین، به چگونگی مقاوم‌سازی سطح خارجی فولاد ۳۱۶ در مقابل خوردگی با استفاده از پرتوهای لیزر پرداخته شده است [۲۰-۱۹]. به نظر می‌رسد، بیشتر موارد بازدارنده استفاده شده علاوه بر قیمت بالا، دارای مشکلاتی همچون اثرات مخرب زیست محیطی، فراریت بالا، قابلیت اشتعال‌زایی و نسبتاً ناپایدار در

مخرب ارائه شده است [۱-۳]. به عنوان مثال، با استفاده از مواد پوششی مختلف، انواع بازدارنده‌ها (ممانعت‌کننده‌ها) و همچنین روش‌های حفاظت کاتدی می‌توان از میزان اثر خوردگی‌های مخرب گوناگون (مانند خوردگی‌های شیاری، حفره‌ی، بین‌دانه‌ای، تنش‌ی و سایشی) در سامانه‌های فولادی-فلزی کاست. معمولاً، از میان روش‌های ذکر شده، استفاده از مواد بازدارنده مناسب، کاراترین و اقتصادی‌ترین روش است [۴-۵]. در واقع، بازدارنده‌های خوردگی موادی هستند که به منظور کاهش یا توقف نسبی سازوکار خوردگی به مقدار اندک به محیط (سامانه) خورنده اضافه می‌شوند. این مواد با ایجاد تغییر و تحول بر روی سطح فلزات و یا با ایجاد تغییر در چگونگی رخداد واکنش‌های آندی/کاتدی باعث کاهش اثرات مخرب خوردگی می‌شوند. معمولاً، کارایی بیشتر بازدارنده‌ها توسط روش‌ها یا آزمون‌های نسبتاً پرهزینه تجربی ارزیابی می‌شود. از اینرو، ارائه روش‌های نظری (مانند روش‌های مطالعاتی کوانتومی-محاسباتی و شبیه‌سازی)، به منظور پیش‌بینی خواص و رفتار بازدارنده آنها، می‌تواند از لحاظ اقتصادی کمک شایانی به فناوری طراحی و ساخت بازدارنده‌ها بنماید. از جمله اهداف این پژوهش، پرداختن به این موضوع است.

در حال حاضر از انواع مواد معدنی و ترکیبات آلی (مانند مشتقات و ساختارهای آلی-آروماتیکی) در تولید بازدارنده‌ها استفاده می‌شود [۶-۷]. به عنوان مثال، در برخی دیگر از پژوهش‌ها از ساختارهای مایع یونی برای بازدارندگی استفاده شده است [۸-۹]. معمولاً، این مایعات یونی از یک کاتیون آلی نسبتاً بزرگ (مانند آمونیوم، ایمیدازولیوم، پری‌دینوم، پیرولیدینوم، پیرینیوم، فسفونیوم، سولفونیوم و یک گروه آنیونی (مانند برومید، کلرید یا متیونوئید) تشکیل شده‌اند. اما، از طرفی با وجود ملاحظات (مقررات) زیست-محیطی و اثرات مخرب برخی از این بازدارنده‌ها، سعی بر یافتن جایگزین مناسب برای آنها است. به عنوان مثال، در چند نمونه از تحقیقات جدید، از مواد آلی و ساختارهای مولکولی مایع یونی برای بازدارندگی استفاده شد [۱۰-۱۳]. به هر حال، یکی از مشکلات اساسی که

از اینرو، در این پژوهش، ابتدا یک مایع یونی جدید سنتز شده، به منظور بررسی میزان کارایی این مایع در بازدارندگی خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ در محیط خورنده اسیدی، پیشنهاد شد. ساختار مولکولی این ترکیب یونی پیشنهادی در شکل (۱) نشان داده شده است. لازم به ذکر است که پیشنهاد این ترکیب و ساختار مولکولی ایمیدازولیومی، براساس ملاحظات و تجربیات حاصل از مطالعه خواص فیزیکی-شیمیایی مواد آروماتیک/حلقوی، [۲۵]، انجام گرفت.



شکل (۱): ساختار مولکولی مایع یونی ایمیدازولیومی بازدارنده. برخی از خواص ساختاری-مولکولی این چنین ساختارهای آروماتیک/حلقوی ایمیدازولی در مرجع [۲۵] گزارش شده است.

همان طور که از شکل (۱) برمی آید، بخش آلی این ترکیب یونی پیشنهادی، برپایه حلقه ایمیدازولی استوار است که از نظر آزمایشگاهی-صنعتی سنتز آن ممکن و مقرون به صرفه اقتصادی است.

به علاوه، از آنجایی که این بازدارنده پیشنهادی برپایه حلقه آزولی/آروماتیک و پیوندهای  $\pi$ -مزدوج برقرار شده که این ساختار مزدوج باعث توزیع بار وانرژی محلی در سامانه مولکولی و به تبع آن سهولت تبادلات الکترونی در آن می شود (در بخش ۴-۱ بیشتر به این موضوع پرداخته می شود).

همچنین، ساختار یونی-مولکولی این بازدارنده پیشنهادی به صورتی است که می تواند به عنوان مهار کننده سبز (کنترل کننده خوردگی کم آسیب-دوستدار محیط زیست) مورد استفاده قرار گیرد. از جمله دیگر مزایای این بازدارنده پیشنهادی،

شرایط دمایی بالا می باشد، بنابراین، تولید (سنتز) یک بازدارنده سبز مفید، مقاوم و کارا ضروری به نظر می رسد.

همچنین، از آنجایی که برخی از بازدارنده های که برای خوردگی فولاد مورد استفاده قرار می گیرند از لحاظ اقتصادی و محیط زیست گزینه های مناسبی نیستند، از این رو، در این پژوهش سعی بر آن است که یک بازدارنده پیشنهادی معرفی و ارزیابی شود که هم از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه (با سهولت تولید آزمایشگاهی) و هم اثرات مخرب زیست محیطی آن کم باشد. مطالعه و بررسی نیمه تجربی (نظری-آزمایشگاهی) انواع بازدارنده های خوردگی در مقیاس اتمی-مولکولی می تواند از جمله کاربردهای دانش مکانیک کوانتوم در صنایع الکترو-فلزی و الکترو-شیمیایی باشد. به علاوه، از آنجایی که تاکنون کمتر به مطالعه بنیادین (کوانتومی) سامانه های الکتروشیمیایی، پرداخته شده است، از اینرو، در این پژوهش، به معرفی و توصیف الکتروشیمیایی-کوانتومی یک بازدارنده خوردگی مولکولی پیشنهادی (در مقیاس اتمی-مولکولی) پرداخته شد. امید می رود روشی مطالعاتی ارائه شده در این پژوهش بتواند به طراحی نظری و پیش بینی بنیادین عملکرد انواع بازدارنده های مولکولی در سامانه های نانوالکتروشیمیایی کمک شایانی بنماید. به علاوه، بازدارنده پیشنهاد شده در این پژوهش، یک بازدارنده آلی-مایع یونی برای فولاد ۳۱۶ در محیط اسیدی است که هم به راحتی به حالت مایع درآمده و هم به راحتی قابل سنتز و تولید است.

همچنین، در این پژوهش و در ادامه مطالعات تحقیقاتی گذشته [۲۱-۲۴]، از یک سری آزمون های الکتروشیمیایی هدفمند به منظور معرفی یک بازدارنده خوردگی سبز-کارا (مفید و با صرفه اقتصادی) برای فولاد زنگ نزن ۳۱۶ استفاده شده است. در این راستا، از روش های مطالعاتی بنیادین محاسباتی (کوانتومی) نیز استفاده شد. از اینرو، از نظریه ی کوانتومی اتم در مولکول (AIM)، به منظور مطالعه و بررسی چگونگی توزیع محلی-اتمی بار و انرژی در بازدارنده پیشنهادی، استفاده شد.

محاسبه انرژی الکترونی بسترهای اتمی ساختار-آلی ترکیب امیدازولی پرداخته شد.

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- چیدمان سامانه آزمون و آزمون های الکتروشیمیایی  
به منظور مطالعه خواص الکتروشیمیایی فولاد ۳۱۶، از یک سامانه سه الکترودی، برای انجام آزمایشات الکتروشیمیایی، استفاده شده است. همچنین، از الکتروود کالومل و سیم پلاتین به ترتیب به عنوان الکتروود مرجع و الکتروود کمکی استفاده شده است. برای الکتروود کارگر نیز از یک دیسک فولاد ۳۱۶ با مشخصات عنصری ارائه شده در جدول (۱) استفاده شده است. نمونه فولاد مورد آزمایش از یک انتها به سیم مسی (برای برقراری اتصال الکتریکی) و از انتهای دیگر به وسیله اپوکسی رزین و یک عایق الکتریکی مناسب به نام هاردنر به صورت سرد مانت (پوشش رزین اپوکسی/تفلون) شده است. سطح الکتروود کارگر در هر آزمون به وسیله کاغذ سیلیکون کاربرد از تا ۳۰۰۰ سمباده زده شد و سپس با آب مقطر شستشو و با استفاده از استون چربی زدایی شد.

جدول (۱). ترکیب شیمیایی فولاد ۳۱۶ مورد استفاده، ارزیابی شده توسط

روش کوانتومتری

ترکیب	Mo	Cr	Mn	Si	C
درصد وزنی	۲/۰۹	۱۶/۵۲	۱/۷۵	۰/۴۵	۰/۰۰۳
ترکیب	Ni	P	Al	Cu	S
درصد وزنی	۱۰/۲۰	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۳۲	۰/۲۰

آزمون و آزمون های الکتروشیمیایی نمونه فولاد مورد مطالعه در محلول یک مولار هیدروکلریک اسید حاوی غلظت های مختلف مایع یونی بازدارنده و در دمای  $20^{\circ}\text{C}$  درجه سلسیوس (دمای محیط آزمایش بعد از ۱۰ دقیقه غوطه ور شدن در محلول) انجام شد. به علاوه، اندازه گیری های امپدانس و پلاریزاسیون به وسیله دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات

ویژگی های خاصی مانند غیرقابل اشتعال بودن، فشار بخار کم در دمای اتاق، تولید (سنتر) آسان، قابلیت بازیافت شدن، غیر سمی بودن و پایداری دمایی مناسب می باشند. همچنین، به نظر می رسد علت بازدارندگی این ترکیب، جذب سطحی آن در فاز مشترک فلز-محلول و سپس بلوکه شدن مراکز فعال برای انجام واکنش آندی و کاتدی می باشد (به بخش ۳-۴ رجوع شود).

از آنجایی که بسیاری از خواص فیزیکی-شیمیایی مواد بازدارنده (مانند ترکیب یونی پیشنهادی)، علاوه بر وابستگی به ساختار شیمیایی آنها، به ساختار الکترونی-ارتعاشی آنها (مانند چگالی الکترونی، انرژی الکترونی، بسامدهای ارتعاشی و برهم-کنش های محلی-اتمی) بستگی دارد. از اینرو، در این پژوهش، به بررسی نقش هر بستر اتمی بازدارنده در چگونگی سازوکار محلی مبادله بار و انرژی میان بسترهای اتمی مختلف پرداخته خواهد شد. مطالعه ساختار الکترونی بازدارنده در مقیاس اتمی-مولکولی و همچنین سنجش محلی انرژی های جنبشی/پتانسیل سامانه مولکولی بازدارنده می تواند از دیگر نوع آوریهای این پژوهش محسوب شود (زیرا، اینگونه مطالعه بنیادین بازدارنده ها، در مقیاس اتمی-اتمی، در در پژوهش های قبلی بررسی و گزارش نشده است). به علاوه، در این پژوهش، چگونگی سازوکار جذب سطحی بازدارنده پیشنهادی بر روی سطح فولاد، با استفاده از مدل ایزوترم لانگمویر مورد بررسی قرار می گیرد. به نظر می رسد، پیشنهاد استفاده از روش های کوانتومی (در مقیاس اتمی-مولکولی) بتواند افقهای جدیدی را در مطالعه بنیادین سامانه های الکتروشیمیایی در ابعاد نانو باز نماید.

به منظور بررسی کارایی این بازدارنده، ابتدا با استفاده از آزمون های مختلف الکتروشیمیایی (مانند نمودارهای پلاریزاسیون تافل و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی) به برای بررسی میزان خوردگی فولاد ۳۱۶ و همچنین میزان کارایی-بازدارندگی این ترکیب آلی-یونی در محیط اسیدی پرداخته شد. سپس، با استفاده از روش های کوانتومی-محاسباتی (مانند نظریه تابعی چگالی و نظریه اتم-در-مولکول) به مطالعه خواص الکترونی و

شکل (۲): منحنی های پلاریزاسیون نمونه فولاد در محلول هیدروکلریک اسید یک مولار در غیاب بازدارنده (۱) و در حضور بازدارنده (۲-۵)، برای غلظت های  $1 \times 10^{-4}$  تا  $5 \times 10^{-4}$  مولار از بازدارنده

اندازه گیری های پلاریزاسیون می تواند اطلاعات مفیدی را پیرامون سینتیک واکنش های آندیک/کاتدیک فراهم نماید. به عنوان مثال، همان طور که از شکل (۲) برمی آید، با افزایش غلظت بسیار کم بازدارنده، چگالی (دانسیته) جریان خوردگی کاهش یافته و پتانسیل خوردگی شیفث مثبت پیدا نموده است. در مجموع به نظر می رسد علت بازدارندگی این ترکیب، جذب سطحی آن در فاز مشترک فلز-محلول و سپس بلوکه شدن مراکز فعال سطحی برای انجام واکنش های آندی/کاتدی می باشد (به تغییر در شیب آندی و کاتدی منحنی های پلاریزاسیون توجه شود). از طرفی، بازده و کارایی یک ماده بازدارنده خوردگی از رابطه زیر به دست می آید [۱۹].

$$\eta(\%) = 100 \left( \frac{i_{corr}^* - i_{corr}}{i_{corr}^*} \right) \quad (1)$$

که در این رابطه  $i_{corr}^*$  دانسیته جریان خوردگی بدون بازدارنده و  $i_{corr}$  چگالی جریان خوردگی در حضور بازدارنده است که از منحنی های پلاریزاسیون بدست می آید. همچنین، در جدول (۲)، به طور خلاصه، نتایج تجزیه و تحلیل نمودارهای تافل، در غلظت های مختلف بازدارنده، ارائه شده است.

جدول (۲): کمیتهای خوردگی حاصل از نمودارهای پلاریزاسیون برای SS316L در غلظت های مختلف از بازدارنده در ۲۹۸ کلین. در این جدول،  $C_{inh}$  (M) غلظت بازدارنده،  $\beta_a$  (V/decade) شیب آندی،  $\beta_c$  (V/decade) شیب کاتدی نمودار، I ( $\mu A$ ) جریان و E (V) پتانسیل خوردگی است

$C_{inh}$	$\beta_a$	$\beta_c$	I	E
۰	۰/۱۸۳	۰/۷۵۸	۴۲۵	-۰/۵۱۲
۰/۰۰۰۱	۰/۱۵۱	۰/۶۴۸	۱۲۴	-۰/۴۸۷
۰/۰۰۰۲	۰/۱۴۵	۰/۶۲۲	۸۹	-۰/۴۷۹

(Eviume) انجام شد. آزمون های امیدانس سامانه نیز در شرایط پتانسیل مدار باز (OCP) و با اعمال موج سینوسی، یک میلی ولت در دامنه بسامد ۱۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی هرتز، انجام شده اند. همچنین، نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نیز با جاروب اتوماتیک پتانسیل الکتروود از -0.5V تا 0.5V (در شرایط پتانسیل مدار باز) و با سرعت روبش  $10 \text{ mV/s}$  ثبت شده است. در ضمن، به منظور افزایش دقت انجام آزمایشها، هر آزمایش سه بار تکرار شد.

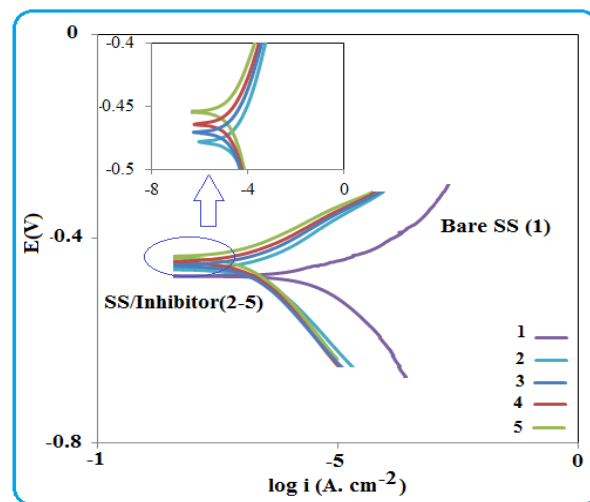
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مطالعات و آزمون های الکتروشیمیایی

در این بخش، به ذکر نتایج تجربی حاصل از انجام آزمون های الکتروشیمیایی (مانند روش های پلاریزاسیون و امیدانس) بر روی نمونه فولاد پرداخته می شود.

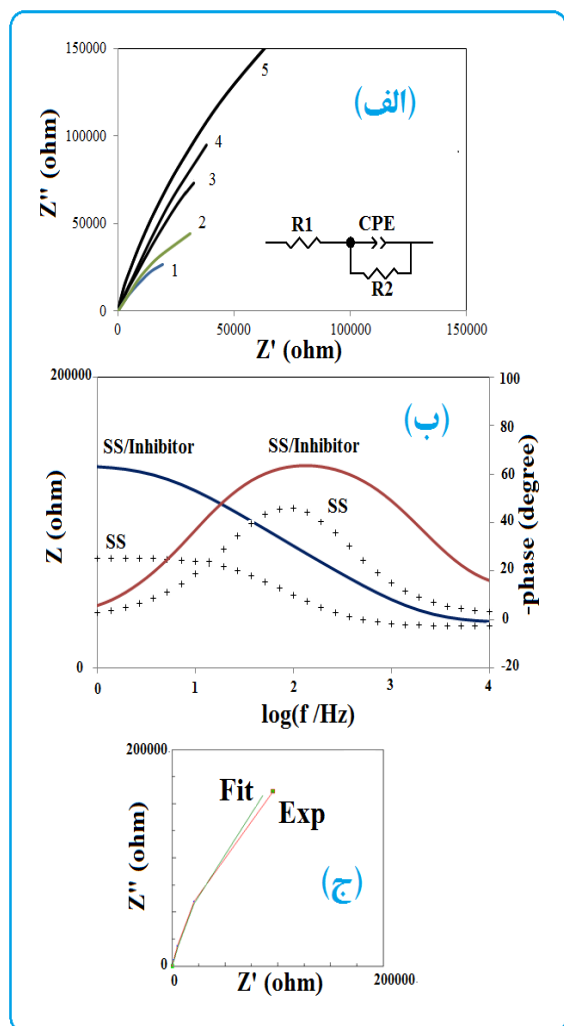
#### ۳-۲- مطالعه و بررسی نمودارهای پلاریزاسیون

در شکل (۲)، منحنی مربوط به پلاریزاسیون نمونه فولاد مورد مطالعه در محلول یک مولار هیدروکلریک اسید در غیاب و حضور غلظت های مختلف از ماده بازدارنده (شکل ۱) نشان داده شده است (توجه شود همانند بسیاری از پژوهش ها، نمودارهای پلاریزاسیون تافل، برحسب پتانسیل بر حسب لگاریتم چگالی جریان، جریان/سطح، ترسیم شد).



$$\eta_{EIS}(\%) = 100 \left( \frac{R_{ct}^* - R_{ct}}{R_{ct}^*} \right) \quad (2)$$

که در رابطه ی بالا،  $R_s$  مقاومت محلول و  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار است. همچنین،  $R_{ct}^*$  مقاومت انتقال بار بعد از اضافه کردن بازدارنده و  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار قبل از اضافه کردن بازدارنده به محیط خوردگی می باشد. با استفاده از رابطه بالا، کارایی بازدارنده مورد مطالعه محاسبه شد ( توجه شود هر آزمون و آزمون الکتروشیمیایی سه بار تکرار شد).



شکل (۳): (الف): نمودارهای نایکوئیست نمونه فولاد در غیاب (۱) و حضور بازدارنده (۲-۵) با غلظت های مختلف، (ب): نمودار بد-فاز برای نمونه فولاد در غیاب و حضور بازدارنده و (ج): نمودار نایکوئیست برازش شده، فیت شده، براساس مدار معادل پیشنهادی، محاسبه شده با استفاده از نرم افزار Z-View، برای نمونه فولاد در حضور بازدارنده با غلظت  $5 \times 10^{-4} M$  (سایر نتایج، برای غلظت های مختلف بازدارنده در جدول ۳ گزارش شده است)

۰/۰۰۰۳	۰/۱۳۵	۰/۵۹۵	۷۶	-۰/۴۶۵
۰/۰۰۰۴	۰/۱۲۷	۰/۵۴۸	۴۵	-۰/۴۵۶
۰/۰۰۰۵	۰/۱۲۱	۰/۵۳۱	۳۸	-۰/۴۴۶

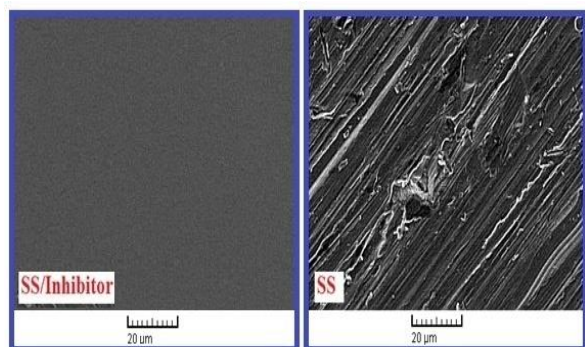
در این جدول، پتانسیل خوردگی فولاد در غیاب و در حضور بازدارنده پیشنهادی گزارش شده است. همان طور که از نتایج این جدول برمی آید، با افزایش غلظت بازدارنده پیشنهادی، تغییرات در پتانسیل و جریان خوردگی در جهت کاهش میزان خوردگی مشاهده می شود.

### ۳-۳- مطالعه و بررسی نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی

#### نمودارهای نایکوئیست و بد-فاز

نمودارهای نایکوئیست، برای نمونه فولاد در محلول هیدروکلریک اسید یک مولار در غیاب و در حضور بازدارنده با غلظت  $5 \times 10^{-5}$  مولار، در شکل (۳) نشان داده شده است (توجه شود، نمودار نایکوئیست در این پژوهش، همانند رسم رایج بسیاری از پژوهش ها، بر حسب اهم ترسیم شد).

همان طور که شکل (۳) برمی آید، در حضور بازدارنده مقاومت انتقال بار یا مقاومت پلاریزاسیون افزایش یافته و در نتیجه قطر نیم دایره در نمودار نایکوئیست افزایش یافته است. تحلیل این نتایج می تواند بیانگر اثر بازدارندگی ترکیب پیشنهادی در میزان خوردگی سطح فولاد باشد. به علاوه، نمودار بد هم افزایش میزان امپدانس را در حضور بازدارنده نشان می دهد. از طرفی، نمودار بد-فاز نیز نشان دهنده تشکیل یک نیم دایره است که این موضوع می تواند ناشی از رخداد سازوکارهای انتقال بار درونی در فرایند خوردگی سامانه باشد (این موضوع خود می تواند تاییدی بر صحت مدار معادل بکار رفته در تجزیه و تحلیل داده ها نیز باشد). همچنین، شکل (۳) نشان دهنده آن است که امپدانس سامانه با افزایش بازدارنده به طور چشم گیری تغییر می کند. به علاوه، از مدارهای الکتریکی معادل، [۲۱-۲۵]، به منظور بررسی نمودارهای امپدانس استفاده شد. همچنین، با محاسبه مقاومت پلاریزاسیون حاصل از هر نمودار، می توان بازده (کارایی) بازدارنده را توسط رابطه زیر محاسبه نمود.



شکل (۴): تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح فولاد در غیاب (راست) و در حضور (چپ) ماده بازدارنده

### ۳-۵- آزمون های هم دمای جذب سطحی

واکنش جذب سطحی مولکول های بازدارنده و جانشین شدن آنها به جای مولکول های آب موجود بر روی سطح فلز به صورت زیر است.



معمولاً، مطالعه فرایند جذب سطحی و برهمکنش بین مولکول های بازدارنده و سطح فلزات توسط هم دماهای (ایزوترمهای) جذب سطحی (مانند هم دماهای جذبی لانگمویر، تمکین و فرانکلین) انجام می شود. مطالعات و بررسی های اولیه پیش بینی نمود که هم دمای جذب لانگمویر بتواند گزینه مناسبی برای توصیف پدیده جذب سطحی این بازدارنده باشد. هم دمای لانگمویر به صورت زیر تعریف می شود [۲۶-۲۷].

$$\theta = \frac{K.C}{1 + K.C} \quad (4)$$

این رابطه را می توان به صورت زیر بازنویسی نمود.

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K} \quad (5)$$

در جدول (۳)، نتایج بررسی نمودارهای نایکوئیست، در غلظت های مختلف بازدارنده، گزارش شده است. این نتایج نشان می دهد که امپدانس با افزایش غلظت بازدارنده به طور چشم گیری تغییر می کند و راندمان بازدارندگی افزایش می یابد.

جدول (۳): کمیت های امپدانس و مقادیر راندمان بازدارنده برای SS316L در

غلظت های مختلف بازدارنده در ۲۹۸ کلوین. در این جدول،  $C_{inh}$  (M)

غلظت بازدارنده،  $R_s$  ( $\Omega.cm^2$ ) مقاومت. محلول و الکترو،

$R_{ct}$  ( $k\Omega.cm^2$ )،  $n$  عناصر فاز ثابت،  $Y_0$  ( $\mu\Omega^{-1}.S^n.n^{-2}$ )

مقاومت انتقال بار و  $\eta_{EIS}$  % درصد بازدارندگی است (رابطه ۲)

$C_{inh}$	$R_s$	$Y_0$	$n$	$R_{ct}$	$\eta_{EIS}$ %
۰	۴/۴۵	۱۸۳/۱۴	۰/۸۸	۲۱/۸۷	---
۰/۰۰۰۱	۴/۷۹	۱۴۵/۷۲	۰/۸۶	۵۴/۱۶	۵۹/۶۱
۰/۰۰۰۲	۵/۳۸	۱۲۱/۷۹	۰/۸۶	۷۹/۲۵	۷۲/۴۰
۰/۰۰۰۳	۶/۴۹	۱۰۴/۸۹	۰/۸۳	۹۸/۴۹	۷۷/۷۹
۰/۰۰۰۴	۷/۱۷	۹۳/۱۸	۰/۸۴	۱۳۶/۶۷	۸۳/۹۹
۰/۰۰۰۵	۸/۸۸	۸۴/۶۶	۰/۸۱	۱۵۷/۴۷	۸۶/۱۱

### ۳-۴- بررسی اثر بازدارنده بر میزان خوردگی سطح فولاد

#### نمونه: مطالعات میکروسکوپ الکترونی پویشی

از نمونه فولاد در غیاب و حضور بازدارنده و بعد از یک ساعت غوطه وری در محیط خورنده اسیدی، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شد و این تصویر در شکل (۴) نشان داده شده است. همانگونه که از این شکل بر می آید، سطح فلز به علت انحلال در محلول خورنده آسیب دیده است. به علاوه، سطح بسیار متخلخل و حفرات ایجاد شده نشان دهنده تخریب سطحی آن در محیط اسیدی می باشد. ولی، در حضور بازدارنده سرعت انحلال سطح فلز به میزان قابل توجهی کاهش یافته و سطح نسبتاً صاف (با صورتبندی لایه محافظ روی سطح فلز) پدیدار می شود.

محلی در سامانه مولکولی نقش مهمی را در تعیین چگونگی عملکرد و کارایی آن قطعه ایفا می‌نماید، زیرا این تبادلات اتمی (درون مولکولی)، علاوه بر خواص الکترونی-ارتعاشی سامانه، می‌تواند بر خواص شیمیایی، فیزیکی و سطحی سامانه نیز اثرگذار باشد.

#### ۴-۱- مطالعه ساختار الکترونی سامانه مولکولی مورد مطالعه با استفاده از نظریه تابعیت چگالی (DFT) و نظریه اتم-در-مولکول (AIM)

از نظریه تابعیت چگالی (DFT) می‌توان جهت مطالعه محاسباتی خواص الکترونی سامانه های مولکولی استفاده نمود. در این نظریه، انرژی مولکولی حالت پایه، تابع موج و سایر خصوصیات الکترونی مولکولی سامانه، توسط چگالی الکترونی آن ( $\rho_0$ ) تعیین می‌شود. به علاوه، از نظریه کوانتومی اتم-در-مولکول (AIM) می‌توان جهت مطالعه خواص الکترونی سامانه های مولکولی مورد مطالعه در مقیاس اتمی استفاده نمود.

در نظریه AIM، اتم به صورت یک ناحیه‌ی ویژه از فضای حقیقی که از طریق ویژگی‌های ریخت‌شناسی توزیع بار و انرژی (متناظر با چگالی الکترونی،  $\rho(r)$ ، و لاپلاسی آن،  $\nabla^2 \rho(r)$ ) مولکولی مشخص می‌شود، تعریف می‌شود [۲۸-۳۲]. در واقع، الکترون‌ها در فضایی در میدان جاذبه هسته‌ها توزیع می‌شوند و هسته به-صورت نقطه جاذب در ابری از بار منفی با توزیع چگالی الکترونی عمل می‌کند. بنابراین، هر اتم در مولکول دارای مرز ویستر ( $\Omega$ ) مناسب و مشخص است و حوزه هر اتم با سطوح بین اتمی مشخص می‌شود. همچنین، بر اساس AIM، می‌توان انرژی جنبشی،  $K_{elec}(\Omega)$ ، انرژی پتانسیل  $V_{elec}(\Omega)$ ، و انرژی کل الکترونی،  $E_{elec}(\Omega)$ ، یک سامانه مولکولی را به دست آورد.

$$K_{elec}(\Omega) = \frac{-\hbar^2}{2m} N \int_{\Omega} dr \int d\tau \left[ \psi \nabla^2 \psi^* + \psi^* \nabla^2 \psi \right] \quad (8)$$

$$V_{elec}(\Omega) = V_{rep}(\Omega) + V_{ne}(\Omega) \quad (9)$$

که در آن C غلظت بازدارنده و K ثابت تعادل جذب است.  $\theta$  کسر پوشش سطح نام دارد و به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$\theta = \frac{\eta(\%)}{100} \quad (6)$$

ابتدا، با استفاده از داده های تجربی نمودارهای پلاریزاسیون، محاسبه کسر پوشش سطح انجام شد و سپس نمودار  $C/\theta$  بر حسب C رسم شد. نمودار حاصل، همانند یک خط راست (با شیب نزدیک به یک) شد. این نتیجه بیانگر آن است که جذب این بازدارنده روی فولاد به خوبی توسط هم دمای جذب سطحی لانگمویر قابل توصیف می‌باشد. معمولاً، در پدیده های جذب سطحی از نوع جذب-واجذب، ارتباط ثابت تعادل جذب ( $K_{ads}$ ) و انرژی آزاد گیبس آن به صورت زیر است.

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (7)$$

که در این رابطه، عدد ۵۵/۵ بیانگر غلظت مولی آب در محلول (برحسب  $L^{-1} mol$ ) است. R نیز ثابت جهانی گازها و T دمای (K) است. با استفاده از روابط (۴) - (۶)، مقدار  $K_{ads}$  (از عرض از مبدا نمودار ایزوترم لانگمویر) محاسبه شد. سپس، با استفاده از رابطه (۷)، مقدار انرژی آزاد گیبس این جذب سطحی برابر  $-۸/۵۷۴ kJ mol^{-1}$  به دست آمد. این نتیجه (علامت و مقدار انرژی آزاد گیبس) نشان می‌دهد که جذب این بازدارنده در سطح فولاد به صورت خودبخود انجام شده و نوع جذب سطحی نیز از نوع جذب سطحی فیزیکی می‌باشد.

#### ۴- مطالعات نظری-کوانتومی سامانه مولکولی

##### بازدارنده پیشنهادی در مقیاس اتمی-مولکولی

امروزه، براساس دانش نانو و با استفاده از اصول مکانیک کوانتومی می‌توان به طراحی و مطالعه سامانه های نانو و نانو ساختارهای مولکولی پرداخت. به عنوان مثال، در بیشتر قطعات و سامانه های مولکولی، سازوکار توزیع بار و انرژی های



اتمی نیز محاسبه شده است. برخی از نتایج به دست آمده در جدول (۴) گزارش و در شکل‌های (۵ تا ۷) نشان داده شده است.

#### ۴-۳- تحلیل ساختار الکترونی سامانه مولکولی بازدارنده

##### پیشنهادی در مقیاس اتمی

با استفاده از نتایج به دست آمده، فاصله (گاف) میان تراز انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال‌شده (HOMO) و پایین‌ترین تراز انرژی اوربیتال مولکولی اشغال‌نشده (LUMO) که تحت عنوان گاف انرژی (HLG) شناخته می‌شود، برای سامانه مولکولی مورد مطالعه، شکل (۱)، محاسبه شد. بررسی‌ها نشان داده است که هرچه نامستقری اوربیتال‌های مرزی HOMO و LUMO افزایش یابد، میزان HLG سامانه کاهش می‌یابد و انتقال الکترون با سهولت بیشتری انجام خواهد شد. اهمیت مقدار HLG در بروز خواص انتقالی و رسانایی سامانه به قدری است که برخی محققین مقدار HLG را معیاری بر رسانا، نیمه‌رسانا و نارسانا بودن سامانه مولکولی می‌دانند. همان‌طور که از شکل (۲) بر می‌آید، گاف میان تراز انرژی اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO مناسب بوده و این موضوع بیان‌کننده پایداری قابل قبول این سامانه مولکولی و هدایت الکتریکی این سامانه است. زیرا، هدایت الکتریکی ( $G$ ) یک قطعه مولکولی، براساس فرمول لاندائور، در ارتباط با ضریب عبور (انتقال) الکترونی است که این ضریب عبور به مقدار سد عبور الکترونی ( $\phi$ ) بستگی دارد که در بیشتر قطعات مولکولی  $\phi \approx HLG/2$  است. زیرا، معمولاً انرژی فرمی این سامانه‌ها در فاصله‌ی میان HOMO و LUMO قرار می‌گیرد.

همچنین، با توجه تصاویر نقشه راه چگالی الکترونی و انرژی محلی، شکل‌های (۶، ۷)، انتظار می‌رود که این سامانه مولکولی بتواند نقش بسزایی در سازوکار توزیع-بازتوزیع گسترده محلی بار و انرژی داشته و به تبع آن این ماده می‌تواند در سازوکار جذبی بر سطح فلز بخوبی عمل نموده و اثر بازدارندگی بهتری نشان دهد. به علاوه، همان‌طور که از این شکل‌ها و اعداد جدول (۴) بر می‌آید، حتی اتم‌های مشابه (مانند اتم‌های کربنی حلقه ایمیدازولی) خواص الکترونی یکسان و همسانی در مقیاس اتمی

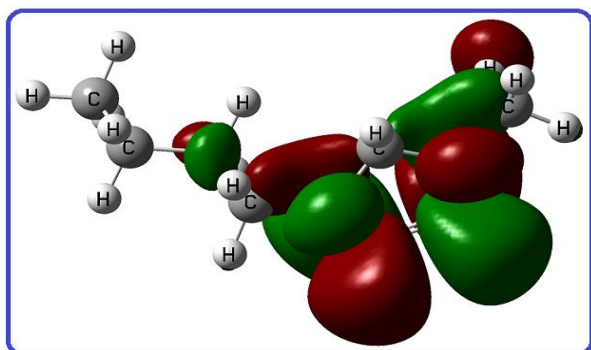
$$E_{elec}(\Omega) = K_{elec}(\Omega) + V_{elec}(\Omega) \quad (10)$$

در این رابطه  $V_{elec}$  تابع موج الکترونی بهینه شده مولکول،  $V_{ne}(\Omega)$  مرتبط با سهم جاذبه چگالی بار الکترونها با هسته و  $V_{rep}(\Omega)$  مرتبط با دافعه میان هسته‌ها است. که در آن  $V_{elec}(\Omega)$  انرژی ویریل اتمی بستر اتمی  $\Omega$  است. نکته مهم پیرامون نظریه اتم در مولکول، قابلیت جمع‌پذیری خواص اتمی است، زیرا، هر خاصیت الکترونی مولکولی (مانند خاصیت  $A$ ) را می‌توان از انتگرال‌گیری بر روی حوزه‌های اتمی (یعنی  $A(\Omega)$ ) محاسبه نمود. به عبارت دیگر،  $A_{Molecule} = \sum_{\Omega}^{All\ Atoms} A(\Omega)$ . بنابراین، با توجه به قضایای نیروی اتمی و ویریل اتمی می‌توان انرژی الکترونی یک سامانه مولکولی دارای  $N_{\Omega}$  بستر اتمی را توسط رابطه زیر به دست آورد.

$$E = \sum_{\Omega}^{N_{\Omega}} E_{elec}(\Omega) = \sum_{\Omega}^{N_{\Omega}} K_{elec}(\Omega) + \sum_{\Omega}^{N_{\Omega}} V_{elec}(\Omega) \quad (11)$$

#### ۴-۲- نقشه راه توزیع محلی بار (چگالی الکترونی) و انرژی در سامانه مولکولی بازدارنده پیشنهادی

جهت مطالعه مبادله محلی بار و انرژی در سامانه‌های نانو در ابعاد اتمی-مولکولی می‌توان از نظریه‌های DFT و AIM استفاده نمود [۲۷-۳۲]. در این قسمت از پژوهش، ابتدا حوزه یا بستر هر اتم در مولکول بازدارنده (حلقه ایمیدازولی با پیوندهای  $\pi$ -مزدوج) با استفاده از AIM مشخص شده، سپس جزئیات پاسخ هر حوزه اتمی در مولکول (متناظر با نقش هر بستر اتمی در سازوکار مبادله بار و انرژی میان بسترهای اتمی) مورد مطالعه قرار گرفته است. برای انجام محاسبات تئوری، ابتدا، با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) با تابعیت چگالی ترکیبی اصلاح شده شیپی B3LYP هندسه بهینه مولکول مشخص و سپس برخی از خواص ساختاری، الکترونی سامانه مولکولی نشان داده شده (شکل ۱) محاسبه شد. سپس، با استفاده از AIM، حوضه‌های اتمی در سامانه مولکولی مشخص و انرژی الکترونی هر بستر



(د)

شکل (د): ساختار و هندسه مولکولی: (الف): نمودار ترازهای انرژی برخی از اربتالهای مولکولی، (ب): شکل و گسترش فضایی بالاترین اربتالهای مولکولی اشغال شده، (ج): شکل و گسترش فضایی پایین ترین اربتالهای مولکولی اشغال نشده و (د): سامانه مولکولی مورد مطالعه، محاسبه شده با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) با تابعیت چگالی ترکیبی اصلاح شده

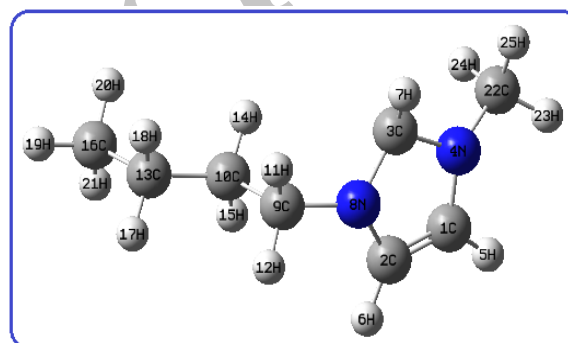
شیبی B3LYP

جدول (۴): چگالی الکترونی،  $\rho(\Omega)$ ، لاپلاسی چگالی الکترونی،  $\nabla^2 \rho(\Omega)$ ، انرژی جنبشی الکترونی،  $K_{elec}(\Omega)$ ، و انرژی یا پتانسیل ویرال اتمی،  $v(\Omega)$ ، برای برخی از بسترهای اتمی شاخص ( $\Omega$ ) سامانه مولکولی مورد مطالعه، محاسبه شده با استفاده از نظریه اتم-در-مولکول

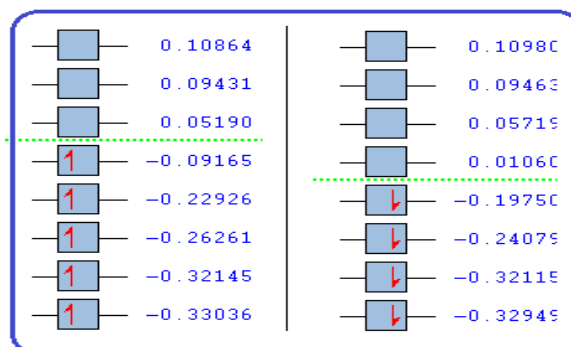
(AIM)

بستر اتمی	$\rho(\Omega)$	$\nabla^2 \rho(\Omega)$	$K_{elec}(\Omega)$	$v(\Omega)$
C1	۵/۶۰۰۰۳	-۰/۰۰۴۴۷۳	۳۷/۴۶۵۲	-۷۵/۸۵۵۹
C2	۵/۵۹۳۰	-۰/۰۰۴۵۸۸	۳۷/۴۶۱۹	-۷۵/۸۵۵۵
C9	۵/۵۵۴۷	-۰/۰۰۴۹۱۲۹	۳۷/۴۳۷۷	-۷۵/۸۰۶۶
C16	۵/۹۱۴۶	-۰/۰۰۳۶۳۹۸	۳۷/۹۸۶۰	-۷۶/۱۱۸۲
N4	۸/۱۳۹۸	-۰/۰۰۱۰۸۳	۵۴/۸۸۷۰	-۱۱۱/۱۵۲۹
N8	۸/۱۰۳۴	-۰/۰۰۱۳۶۰	۵۴/۸۶۸۶	-۱۱۱/۱۳۵۶
H7	۰/۹۹۸۷	-۰/۰۰۰۴۷۲۹	۰/۶۱۸۹	-۱/۲۸۳۴
H25	۰/۹۹۱۵	-۰/۰۰۰۳۱۰۸	۰/۶۲۰۲	-۱/۲۸۰۹

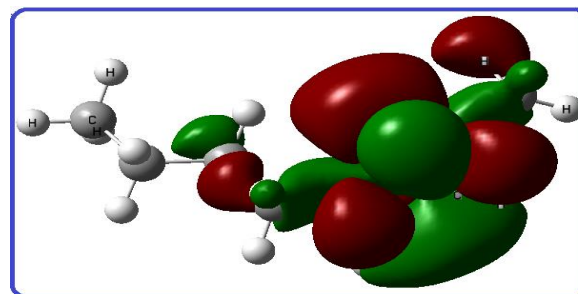
ندارند (به علت تفاوت حوضه بسترهای اتمی و لاپلاسی محلی آنها). به عنوان مثال، تحلیل این نتایج نشان داد که اتم های نیتروژن حلقه ایمیدازولی نقش بسزایی در کشندگی چگالی الکترونی داشته و می توانند از مراکز فعال جذب سطحی باشند. به علاوه، نحوه گسترش اربیتال های مرزی (HOMO/LUMO) حول حلقه ایمیدازولی، شکل (۲)، و نحوه تغییرات محلی انرژی الکترونی (و لاپلاسی محلی-اتم) و همچنین برهم کنش های الکترواستاتیکی درون مولکولی نسبتا قابل توجه، شکل (۵)، نشان دهنده نقش پیوندهای  $\pi$ -مزدوج این حلقه در فعال نمودن نقاط جذب سطحی در صفحه مولکولی است.



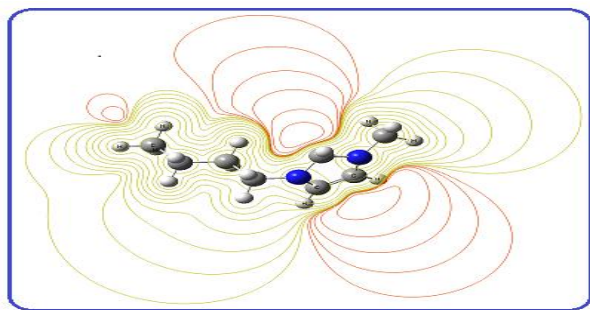
(الف)



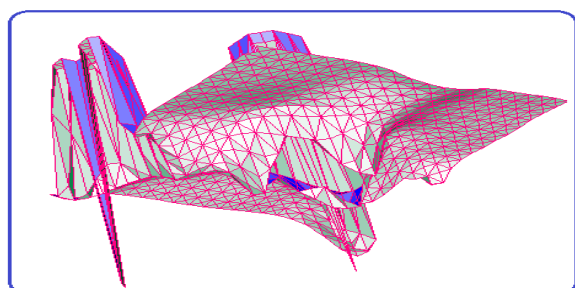
(ب)



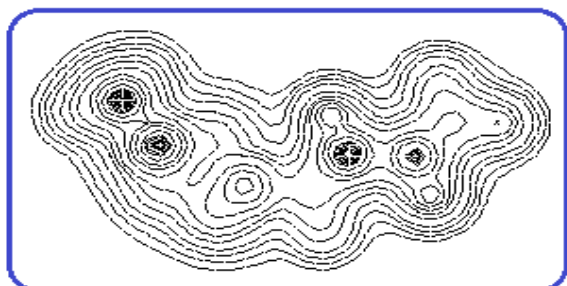
(ج)



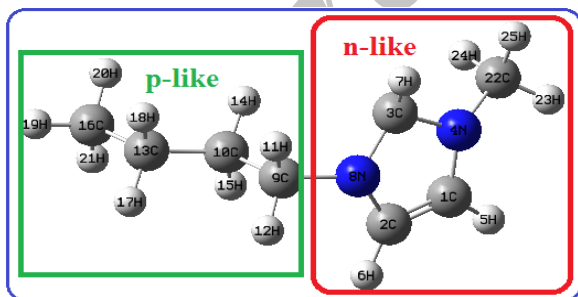
(الف)



(ب)

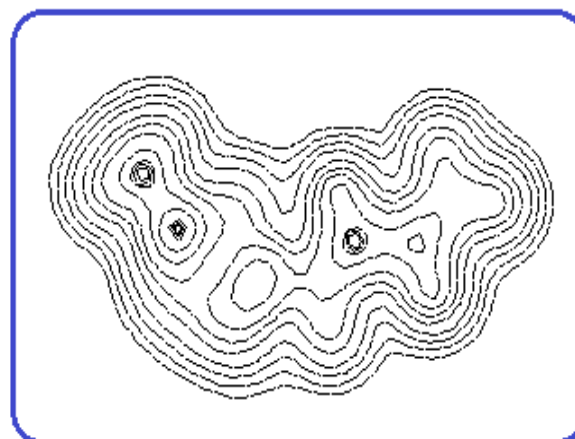


(ج)

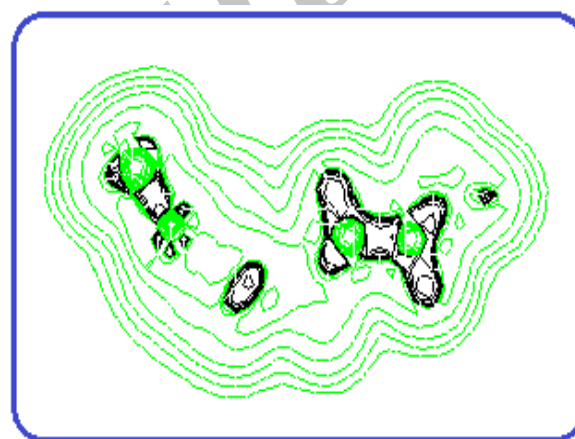


(د)

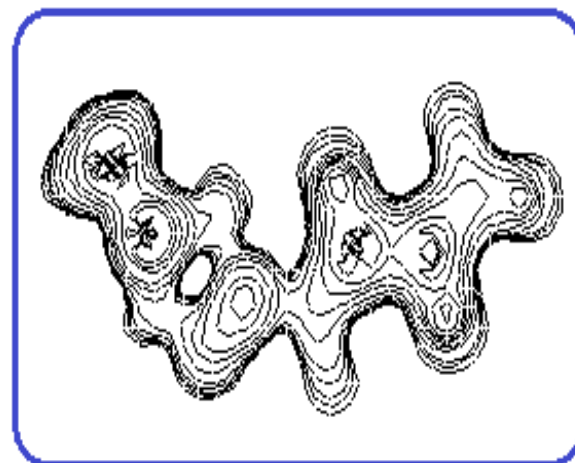
شکل (۷): نقشه راه: (الف): پتانسیل الکترواستاتیک موضعی، (ب): نقشه برجسته محلی بزرگنمایی شده (ضرب شده در پنج) برای لاپلاسی چگالی الکترونی اتم های کربن-نیتروژن - هیدروژن در صفحه و  $H_6N_8C$ ، (ج): انرژی یا پتانسیل ویریال محلی،  $V(r)$ ، برای سامانه مولکولی مورد مطالعه و (د): سامانه بخش بندی شده به بخش شبه- $n$  و شبه- $p$  درون مولکولی



(الف)



(ب)



(ج)

شکل (۶): نقشه راه: (الف): چگالی الکترونی،  $\rho(r)$ ، (ب): لاپلاسی چگالی الکترونی محلی،  $\nabla^2 \rho(r)$  و (ج): انرژی جنبشی محلی،  $K_{elec}(r)$ ، برای سامانه مولکولی مورد مطالعه، محاسبه شده با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT/B3LYP) و نظریه کوانتومی اتم در مولکول (AIM)

سازوکار انتقال محلی بار/انرژی در بازدارنده‌های مولکولی ارائه شد. همچنین، ارزیابی ساختار مولکولی بازدارنده، انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، تصویربرداری الکترونی سطحی و همچنین محاسبات کوانتومی انجام شده بروی بازدارنده مایع یونی ایمیدازولیومی معرفی شده در این پژوهش، شکل (۱)، نشان داد که این ترکیب می‌تواند به‌عنوان یک بازدارنده کارا و مفید برای جلوگیری از خوردگی فولاد در محلول هیدروکلریک اسید مورد استفاده قرار گیرد، زیرا، تولید (ستتر) آزمایشگاهی-صنعتی این بازدارنده از لحاظ آزمایشگاهی امکان‌پذیر و از لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه است. درضمن، از آنجایی که ترکیبات ایمیدازولیومی اثرات مخرب زیست محیطی کمتری نسبت به بسیاری دیگر از ترکیبات آلی پیچیده و سمی دارند، بنابراین، پیش‌بینی می‌شود که بتوان این بازدارنده را در رده بازدارنده‌های سبز و کم‌خطر جای داد. همچنین، قدرت بازدارندگی بالای این بازدارنده پیشنهادی (بالای ۸۰ درصد)، قابل مقایسه با سایر بازدارنده‌های مطرح صنعتی است.

به‌علاوه، از جمله دیگر مزایای پژوهش حاضر آن است که در این پژوهش پیشنهاد استفاده از نظریه کوانتومی AIM جهت مطالعه بنیادین بازدارنده‌های مولکولی (در مقیاس اتمی) ارائه شد که این موضوع در پژوهش‌های قبلی (و حتی نسبتاً مشابه) مورد بررسی جامع قرار نگرفته است. در آخر به نظر می‌رسد، با توجه به گسترده‌ی وسیع کارایی روش‌ها و نظریه‌های کوانتومی (مانند DFT-AIM) در توصیف خواص محلی-اتمی سامانه‌های مولکولی آلی-فلزی، می‌توان افق‌های پژوهشی جدیدی در مطالعه بنیادین-کوانتومی (در مقیاس اتمی) نانومواد، نانو ساختارها و نانوبازدارنده‌ها باز نمود.

#### ۶- مراجع

- [1] R. Solmaz, G. Kardas, B. Yazıcı & M. Erbil, *Prot. Met*, Vol. 41, pp. 581-585, 2005.
- [2] G. Kardas, *Mater. Sci.*, Vol. 41, pp. 337-343, 2005.

انتظار می‌رود، اعمال میدان یا ولتاژ مناسب خارجی بر این سامانه مولکولی منجر به جدایی مراکز مثبت و منفی بار در سامانه و تغییر قطبش پذیری (پاسخ مولکول به میدان/ولتاژ خارجی) و به تبع آن تغییر قابل توجه در ممان دو قطبی الکتریکی سامانه شود. در نتیجه، براساس چگونگی تغییر نقشه راه چگالی و لاپلاسی الکترونی محلی، در اثر انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی یا اعمال ولتاژ، این امکان وجود دارد که این سامانه مولکولی را بتوان همانند یک نیمه‌رسانا (دارای بخش‌های  $n$  و  $p$ ) به بخش‌های درون مولکولی  $n$ -مانند (بخش دهنده الکترون) و  $p$ -مانند (بخش گیرنده الکترون) بخش‌بندی نمود، شکل (۷) که امکان مبادله بار و انرژی میان این بخش‌های درون مولکولی وجود دارد. این چنین بخش‌بندی درون مولکولی براساس تحلیل نتایج AIM انجام گرفت.

#### ۵- نتیجه گیری

بازده و کارایی بازدارنده معرفی شده در این پژوهش، براساس نتایج منحنی‌های تافل، نایکویست و بد، حدود ۹۰ درصد (برای غلظت کم بازدارنده) است. علاوه بر این، نتایج ترمودینامیکی نمودارهای هم‌دمای جذبی نشان داد که انرژی آزاد گیبس جذب سطحی این بازدارنده ( $\Delta G_{ads}^0$ ) عددی منفی است که نشان دهنده جذب قوی مولکول بازدارنده بر روی سطح فلز است. به علاوه، جذب سطحی این بازدارنده از مدل هم‌دمای جذب سطحی لانگمویر تبعیت می‌نماید.

همچنین، مطالعات کوانتومی تکمیلی نشان داد که اتم‌های نیتروژن در حلقه ایمیدازول این بازدارنده نقش بسزایی در توزیع محلی انتقال بار و انرژی درون مولکولی (و به تبع آن چگونگی رخداد سازوکارهای الکتروشیمیایی سامانه) دارند. به علاوه، هرچند تاکنون مطالعاتی پیرامون اثر بازدارندگی مواد مختلف بر روی سازوکار خوردگی بسیاری از سامانه‌های فلزی/فولادی انجام شده است، [۱۰-۱۳ و ۳۳-۴۵]، اما تاکنون پژوهشی بنیادین در مقیاس اتمی بر روی ساختار بازدارنده‌ها انجام نشده بود. از این رو، در این پژوهش پیرامون راهکاری جهت مطالعه

- [۳] م. فلاحی، ا. دانایی و ب. لطفی، "بررسی رفتار خوردگی پوشش اکسید سریم بر روی آلایز آلومینیوم -T6-۷۰۷۵"، فصلنامه علمی - پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد مجلسی، دوره ششم، شماره چهارم، صفحه ۳۹، زمستان ۱۳۹۱.
- [4] Ostovari, S. M. Hoseinie, M. Peikari, S. R. Shadizadeh & S. J. Hashemi, *Corros. Sci.*, Vol. 51, pp. 1935-1949, 2009.
- [5] Corrosion Engineering, M. G. Fontana, McGraw-Hill, New York, 1989.
- [۶] ک. طاهرخانی، خ. محمدی و ح. قلی زاده، "بررسی خواص سطحی و سایشی پوشش نیتروژن دهی پلاسمایی پالسی"، فصلنامه علمی - پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد مجلسی، دوره دهم، شماره سوم، صفحه ۲۳، پائیز ۱۳۹۵.
- [7] ا. فتاح الحسینی و آ. ایمان طلب، "بررسی رفتار الکتروشیمیایی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ کم کربن در یک محلول قلیایی روش موت-شاتکی و طیفسنجی امیدانس الکتروشیمیایی"، فصلنامه علمی - پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد مجلسی، دوره هشتم، شماره دوم، صفحه ۷۵، تابستان ۱۳۹۳.
- [8] Ahamad & M. A. Quraishi, *Corros. Sci.*, Vol. 51, pp. 2006-2013, 2009.
- [9] Q. B. Zhang & Y. X. Hua, *Electrochim. Acta*, Vol. 54, pp. 1881-1887, 2009.
- [10] W. Li, Q. He, C. Pei & B. Hou, *Electrochim. Acta.*, Vol. 52, pp. 6386-6394, 2007.
- [11] Ehsani, M. G. Mahjani, R. Moshrefi & H. Mostaanazadeh, J. Shabani Shayeh, *RSC Advanc.*, Vol. 4, pp. 20031-20037, 2014.
- [12] E. Kowsari, S. Y. Arman, M. H. Shahini, H. Zandi, A. Ehsani, R. Naderi, A. Pourghasemi Hanza & M. Mehdipour, *Corros. Sci.*, Vol. 112, pp. 73-85, 2016.
- [13] Pourghasemi Hanza, R. Naderi, E. Kowsari & M. Sayebani, *Corros. Sci.*, Vol. 107, pp. 96-106, 2016.
- [14] M. Nuri Rahuma, F. Mahamed Al Sonosy & A. Mohamed Al Frjany, *Americ. J. Appli. Chem.*, Vol. 2, pp. 1-5, 2014.
- [15] S. A. Umoren & B. Obot, *Surf. Rev., Lett.*, Vol. 15 pp. 277, 2008.
- [16] M. A. Deyab & S. S. Abd El Rehim, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 8, pp. 12613-12627, 2013.
- [17] N. A. Abdel Ghany, A. E. El Shenawy & W. A. M. Hussien, *Mod. Applie. Sci.*, Vol. 5, pp. 19, 2011.
- [18] R. R. Moreira, T. F. Soares & J. Ribeiro, *Advanc. Chem. Engineer. Sci.*, Vol. 4, pp. 503-514, 2014.
- [19] B. Szubzdal, A. Antończak, P. Koziol, L. Lazarek, B. Stępak, K. Lecka, A. Szmaja & M. zimek, *IOP Conf. Ser, Mater. Sci. Engineer.*, Vol. 113, pp. 012017-8, 2016.
- [20] E. M. Westin, P. Laakso, J. Oliver<sup>1</sup> & R. Penttila, Presented at ICALEO, 2009.
- [21] Ehsani, M. G. Mahjani, M. Jafarian & A. Naemy, *Electrochim. Acta*, Vol. 71, pp. 128-133, 2012.
- [22] Ehsani, M. G. Mahjani, M. Jafarian & A. Naemy, *Prog. Org. Coat.*, Vol. 69, pp. 510-516, 2010.
- [23] M. G. Mahjani, R. Moshrefi, A. Ehsani & M. Jafarian, *Anti corrosion method and material*, Vol. 58, pp. 250-257, 2011.
- [24] Ehsani, M. G. Mahjani, M. Hosseini, R. Safari, R. Moshrefi & H. M. Shiri, *J. Colloid, Interfa. Sci.*, Vol. 490, pp. 444-451, 2017.
- [25] *Chemistry of Heterocyclic Compounds: Imidazole and Its Derivatives (A Series of Monographs)*, C. Hofmann, Wiley, U.K, 2008.
- [26] *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, A. J. Bard, L. R. Faulkner, Wiley, New York, 2001.
- [27] *Physical Chemistry*, I. N. Levine, McGraw-Hill, New York, 2000.

- [44] S. M. Hosseinalipoura, A. Ershad-langroudi, A. Nemati Hayatia & A. M. Nabizade Haghghi, *Pro. Org. Coat.*, Vol. 67, pp. 371-374, 2010.
- [45] N. S. Patel, S. Jauhari & G. N. Mehta, *Acta, Chim. Slov.*, Vol. 57, pp. 297-304, 2010.
- [46] Y. Li, R. G. Hu, J. R., Wang, Y. X. Huang & C. J. Lin, *Electrochimica, Acta*, Vol. 54, pp. 7134-7140, 2009.
- [28] *Atoms in Molecules*, Popelier, P., Pearson Education, U.K., 2000.
- [29] *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, C. F. Matta, R. J. Boyd, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [30] *Atoms in Molecules*, R. F. W. Bader, Oxford University, U.K., 1995.
- [31] *Quantum Biochemistry*, C. F. Matta, R. J. Boyd, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [32] H. Sabzyan & R. Safari, *Europhys. Lett.*, Vol. 99, pp. 67005-9, 2012.
- [33] Popova, M. Christov & A. Zwetanova, *Corros. Sci.*, Vol. 49, pp. 2131-2143, 2007.
- [34] S. A. M. Refaey, F. Taha & A. M. Abd El Malak, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 1, pp. 80-91, 2006.
- [35] M. Nuri Rahuma, F. M. Al Sonosy & A. M. Al Frjany, *Americ. J. Appl. Chem.*, Vol. 2, pp. 1-5, 2014.
- [36] P. Selvakumar, B. Balanaga Karthik & C. Thangavelu, *Res. J. Chem. Scien.*, Vol. 3, pp. 87-95, 2013.
- [37] R. R. Moreira, T. F. Soares & J. Ribeiro, *Advanc. Chem. Engin. Sci.*, Vol. 4, pp. 503-514, 2014.
- [38] E. Barmatov & T. L. Hughes, *Corros. Sci.*, Vol. 123, pp. 170, 2017.
- [39] M. Szala, K. Beer Lech & M. Walczak, *Engineer. Failure, Analy.*, Vol. 77, pp. 31-33, 2017.
- [40] J. H. oon Ha, J. H. Cho, J. H. Kim, B. W. Cho & S. H. Oh, *J. Power Sourc.*, Vol. 355, pp. 90-97, 2017.
- [41] N. Solomon & I. Solomon, *Engineer. Failure Analy.*, Vol. 79, pp. 865-875, 2017.
- [42] Y. C. Wang, T. C. Lee, J. Y. Lin, J. K. Chang & C. M. Tseng, *Corros. Sci.*, Vol. 78, pp. 81-88, 2014.
- [43] X. Zheng, S. H. Zhang, W. Li, M. Gong & L. Yin, *Corros. Sci.*, Vol. 95, pp. 168-179, 2015.

## Study of Imidazolium Ionic Liquid Effect on the Corrosion Inhibition of 316-Stainless Steel, Using Electrochemical Test Methods and Quantum Mechanics Theories

Reza Safari<sup>1\*</sup>, Ali Ehsani<sup>2</sup>, Hamid Reza Ebrahimi<sup>3</sup>, Mostafa Kiamehr<sup>4</sup>

1- Assistant Professor, Department of Chemistry (Physical Chemistry Group), Faculty of science, University of Qom, Qom, Iran

2- Associate Professor, Department of Chemistry (Physical Chemistry Group), Faculty of science, University of Qom, Qom, Iran

3- Associate Professor, Center for Advanced Engineering Research, Majlesi Branch, Islamic Azad University, Isfahan, Iran

4- Assistant Professor, Department of Chemistry (Physical Chemistry Group), Faculty of science, University of Qom, Qom, Iran

\*Corresponding author: Safari\_physicalchemistry@yahoo.com

### Abstract

In this study, the impact of (1-Buthyl-3-methyl imidazolium hexa fluorophosphates) a new inhibitor on the corrosion of stainless steel 316L (SS) in HCl solution was investigated by means of potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Also, the absorption of inhibitor onto the SS surface followed the Langmuir absorption model with the free energy of absorption  $\Delta G_{ads}^0$  of  $-8.57 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

In addition, using density function theory (DFT) and atoms-in-molecule (AIM) theories, introduced by Richard Bader, which is a generalization of quantum theory to proper nano-size and molecular systems, the electronic organic-structure and local charge/energy transfer in the imidazole molecular system (as an organic-corrosion inhibitor element) are studied. In the same vein, the atomic electronic properties (such as electron density and its Laplacian), and the HOMO-LUMO gap (HLG) of this organic-molecular system are calculated. The results of the investigation show that proposed compound, as a commodious/economical -green inhibitor, has excellent inhibiting properties for SS corrosion in acidic solution. Furthermore, quantum mechanical results show that nitrogen atoms play domain role in intra-molecular charge and energy transfer (and thus electrochemical mechanism) in this inhibitor.

### Keywords:

Corrosion Inhibitor, Surface Adsorption, Stainless Steel, Impedance, AIM Theory.

Journal homepage: [ma.iaumajlesi.ac.ir](http://ma.iaumajlesi.ac.ir)

### Please cite this article using:

Reza Safari, Ali Ehsani, Hamid Reza Ebrahimi, Mostafa Kiamehr, Study of Imidazolium Ionic Liquid Effect on the Corrosion Inhibition of 316-Stainless Steel, Using Electrochemical Test Methods and Quantum Mechanics Theories, in Persian, New Process in Material Engineering, 2018, 12(1), 25-39.