بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده علوم
بخش شیمی

پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش تجزیه

مطالعه اثر بازدارنده های خوردگی برخی از مشتقات ایمیدازول بر استیل نرم با استفاده از محاسبات کوانتوم شیمیایی DFT و روش QSIR و بررسی مکانیسم واکنش ۱-H بنزو[d] ایمیدازول ۲-آمین و ۲-بنزیلی دنمالونو نیتریل با استفاده از روش نیمه تجربی AM1

استاد راهنما:

دکتر مهدی موسوی

مؤلف:

زینب کیوانی

شهریور ۱۳۹۰

دانشگاه شهید باهنر کرمان

این پایان نامه به عنوان یکي از شرایط احراز درجه کارشناسی ارشد به

گروه شیمی
دانشکده علوم
دانشگاه شهیدباهنرکرمان

تسلیم شده است وهیچ گونه مدرکي به عنوان فراغت از تحصیل دوره مزبور شناخته نمي شود.

دانشجو: خانم زینب کیوانی

استاد راهنما : آقای دکتر مهدی موسوی

استاد مشاور: .....

داور۱ : آقای دکترسید محمد علی حسینی

داور۲ : خانم دکتر زهرا گرکانی نژاد

نماینده تحصیلات تکمیلی: خانم دکتر فریده شجاعی

حق چاپ محفوظ و متعلق به دانشگاه شهید باهنر کرمان است

تقدیم به :

تمام کسانی که دوستشان دارم

تشکر و قدردانی :

حمد و ستایش ایزد منان راکه همیشه در طول دوره زندگی چراغ عقل و دانش را روشنگر راهم قرار داد تا در راهی که آغازی بی پایان دارد همواره بسوی او گام بردارم و یگانه بی همتا را جستجو کنم.
در این راه عزیزانی از تجربه های بسیار گران قیمت خود مرا بهره ها رساندند تا این برگ نمایانگر احساس و تشکر قلبی من باشد با دنیایی از آرزوی پیروزی برای این عزیزان.
با سپاس از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر مهدی موسوی که همواره در این راه مرا از راهنمایی بی دریغ خود بهره مند ساختند.
با سپاس از استاد بزرگوار جناب آقای دکتر حسینی که بر من منت نهاده و داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند.
با سپاس از استاد ارجمند سرکار خانم گرکانی نژاد که قبول زحمت فرموده و داوری این پایان نامه را قبول کردند.
از بچه های مرکز شیمی تئوری آقایان محسنی، علیزاده، پاک نیت و صفری زاده و خانم ها ظهرابی و ماندنی که در این ۲ سال همراه من بودند و لحظات شیرینی را با آن ها گذراندم کمال تشکر را دارم.
همکلاسی های گرامی و دوستان عزیزم که از همفکری و مساعدتشان بهره مند بودم و زندگی سرشار از شادی را برایشان آرزومندم.
از خانواده محترم همسرم که با عنایت و لطف خود اینجانب را مساعدت کرده تشکر نموده و سربلندی آنان را از ایزد منان خواستارم.
از پدر، مادر و برادرم که مشوق من بودند و دعای خیرشان همیشه پشتوانه من در این سال ها بود کمال تشکر را دارم و امیدوارم بتوانم زحماتشان را جبران کنم.
در پایان از همسر عزیزم که مشوق اصلی من در این راه بود نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

چکیده

تحقیقات در این پروژه به دو بخش، پیش بینی بازدارنده های خوردگی و مدل سازی مکانیسم واکنش تقسیم می‌شوند. در قسمت اول، تاثیر بازدارندگی برخی از مشتقات ایمیدازول بر روی سطح فولاد نرم مدل سازی شد و انرژی برهم کنش بین سطح فلز و بازدارنده به عنوان پارامتری تجزیه ای برای این مدل سازی مورد بررسی قرار گرفت. انرژی های برهم کنش محاسبه شدند و رابطه آن ها با اثرات بازدارندگی تجربی بازدارنده ها مورد بررسی قرار گرفت که در توافق خوبی با مقادیر تجربی بودند(R=0.75). سپس با استفاده از روش ارتباط کمی ساختار- ممانعت کننده[1] یکسری توصیف کننده به منظور بررسی خواص شیمیایی بازدارنده ها درکنار انرژی برهم کنش بکاربرده شد و نتیجتاً ضریب همبستگی که بدست آمد R=0.94 بود. بر طبق محاسبات می توان اینطور نتیجه گیری کرد که این روش یک شیوه بسیار مفید برای پیش بینی بازدارنده های جدید می باشد.

در بخش دوم از مطالعات، مکانیسم سنتز ۴-آمینو۲-فنیل ۲و۱۰-دی هیدروپیریمیدو[1,3][1,2-a] بنزوایمیدازول ۳-ایل سیانید با استفاده از۱-H بنزو[d] ایمیدازول ۲-آمین و ۲-بنزیلی دنمالونو نیتریل به روش نیمه تجربی AM1 مورد بررسی قرار گرفت. حداقل دو مسیر ممکن برای واکنش شیمیایی بین واکنش دهنده ها وجود دارد. به منظور مدل سازی برای مسیرهای واکنش، مراحل مختلفی باید بررسی شود.در مرحله اول، ساختارهای سه بعدی واکنش دهنده ها به طور کامل با استفاده از روش AM1 بهینه شد. در مرحله دوم، محاسبات فرکانس با استفاده از روشی مشابه برای اطمینان از مینیمم یا حالت گذار ترکیبات بهینه شده انجام شد.در مرحله سوم، واکنش دهنده ها به تدریج در یک مسیر خاص و مطابق با دو مکانیسم ممکن، از فاصله ای که هیچ برهم کنشی باهم نداشتند تا یک حداقل فاصله، در طی پله های ۰/۱ آنگسترومی براساس مکانیسم پیشنهادی واکنش، به هم نزدیک شدند. به طور همزمان، ساختار هندسی تمام ترکیبات سیستم بهینه و مقادیر ترمودینامیکی آنها محاسبه شد.در مرحله آخر، باتوجه به مقادیر ترمودینامیکی سیستم (یعنی$\Delta H, \Delta S, \Delta G$) ،تشخیص تمام حالتهای گذار، حدواسط ها و انرژی های فعالسازی در مکانیسم پیشنهادی امکان پذیر بوده و نهایتاً با مقایسه مراحل مختلف در واکنش ،مسیری که محصول آن ۴-آمینو۲-فنیل ۲و۱۰-دی هیدروپیریمیدو[1,3][1,2-a] بنزوایمیدازول ۳-ایل سیانید است به عنوان مسیر مطلوب واکنش شناخته شد.

[1] Quantitative Structure-Inhibition Relationship (QSIR)

واژه های کلیدی: خوردگی، فولاد نرم، سینتیک شیمیایی، روش DFT.

فهرست مطالب:

عنوان	صفحه
فصل اول (مقدمه ای بر خوردگی)	
۱-۱ مقدمه	۲
۱-۲ تعریف خوردگی	۲
۱-۳ اهمیت و ارزیابی خسارات خوردگی	۳
۱-۴ روش های کنترل خوردگی	۴
۱- ۴-۱ حفاظت کاتدی	۴
۱-۴-۲ حفاظت آندی	۴
۱-۴-۳ پوشش ها	۴
۱-۴-۴ انتخاب مواد مناسب	۵
۱-۴-۵ استفاده از مواد بازدارنده	۵
۱-۴-۵-۱ بازدارنده های بی خطر و خطرناک	۶
۱-۴-۵-۲ بازدارنده های آندی و کاتدی	۶
۱-۴-۵-۳ بازدارنده های اکسیدان و غیر اکسیدان	۶
۱-۴-۵-۴ بازدارنده های آلی و معدنی	۷
۱-۴-۵-۴-۱ بازدارنده های آلی	۷
۱-۴-۵-۴-۲ بازدارنده های معدنی	۸
۱-۵ عوامل موثر در بازدارندگی	۸
۱-۵-۱ طبیعت سطح فلز	۸
۱-۵-۲ طبیعت محیط	۹
۱-۵-۳ غلظت بازدارنده	۹
۱-۵-۴ pH سیستم	۹
۱-۵-۵ درجه حرارت سیستم	۱۰

۱-۶ جذب شیمیایی ۱۰
۱-۷ تئوری جذب ۱۱
۱-۷-۱ عوامل موثر بر جذب ۱۱
۱-۷-۱-۱ گروه های عامل و ساختمان بازدارنده ۱۱
۱-۷-۱-۲ اثرات متقابل بازدارنده با مولکول های آب ۱۲
۱-۷-۱-۳ اثرات متقابل بازدارنده های جذب شده ۱۲
۱-۷-۱-۴ واکنش بازدارنده های جذب شده ۱۲
۱-۸ مروری بر مکانیک کوانتومی ۱۳
۱-۸-۱ مطالعات شیمی کوانتومی در خوردگی ۱۴
۱-۸-۱-۱ روش QSIR ۱۴
۱-۸-۱-۱-۱ بارهای اتمی ۱۵
۱-۸-۱-۱-۲ انرژی اوربیتال مولکولی ۱۵
۱-۸-۱-۱-۳ ممان دوقطبی ۱۶
۱-۸-۱-۱-۴ انرژی ۱۶
۱-۸-۱-۲ روش کلاستری ۱۷
۱-۸-۲ روش های مکانیک کوانتومی به کار رفته در مطالعات خوردگی ۱۷
۱-۸-۲-۱ روش های نیمه تجربی ۱۷
۱-۸-۲-۲-روش های ab initio و تئوری تابع چگالی ۱۸
۱-۹ اثر حلال ۱۹

فصل دوم(سینتیک شیمیایی)

۲-۱ مقدمه ۲۱
۲-۲ سرعت واکنش ۲۱
۲-۳ معادله آرنیوس ۲۲
۲-۴ -نظریه برخورد ۲۳
۲- ۵ نظریه کمپلکس فعال شده یا حالت گذار ۲۳

۲-۵-۱ سطح انرژی پتانسیل ۲۵
۲-۵-۲ نمودار انرژی واکنش و حالت های گذار ۲۶
۲-۶ کاربرد روش های مکانیک کوانتومی در توصیف مکانیسم واکنش ها ۲۷

فصل سوم(مدلسازی خوردگی برخی از مشتقات ایمیدازول)

۳-۱ انتخاب بازدارنده ها ۳۱
۳- ۲ ساختار فولاد نرم ۳۳
۳-۳ محاسبه انرژی برهم کنش بازدارنده با یک اتم آهن ۳۶
۳-۴ محاسبه انرژی برهم کنش بازدارنده با سطح فولاد نرم ۴۰
۳-۵ انتخاب توصیف کننده ها ۴۴
۳-۵-۱ توصیف کننده های توپولوژیکی ۴۴
۳-۵-۲ توصیف کننده های هندسی ۴۴
۳-۵-۳ توصیف کننده های الکترونی ۴۵
۳-۵-۴ توصیف کننده های فیزیکوشیمیایی ۴۵
۳-۵-۵ توصیف کننده های هیبریدی ۴۵
۳-۶ محاسبه توصیف کننده ها و ارزیابی آن ها ۴۵
۳-۷ محاسبه مدل و ارزیابی آن ها ۴۶
۳-۸ نتیجه گیری ۵۰

فصل چهارم(بررسی مکانیسم واکنش ۱-H بنزو [d] ایمیدازول ۲-آمین و ۲-بنزیلی دنمالونو نیتریل)

۴-۱ مقدمه ۵۵
۴-۲ ارائه مکانیسم های معقول برای انجام واکنش ۵۶
۴-۳ روش محاسبات ۵۶
۴-۴ نتایج ۵۹
۴-۴-۱ مکانیسم مربوط به تشکیل ۴-آمینو۲- فنیل ۲و۱۰-دی هیدرو پیریمیدو [1,2-a] [1,3] بنزوایمیدازول ۳-ایل سیانید (مسیر اول واکنش) ۵۹

۴-۴-۲ مکانیسم مربوط به تشکیل ۲-آمینو۴- فنیل ۲و۱۰-دی هیدرو پیریمیدو [1,2-a] [1,2] بنزوایمیدازول ۳-ایل سیانید (مسیر دوم واکنش) ۶۳
۴-۵ نتیجه گیری ۶۶
منابع ۶۸

فصل اول

مقدمه ای بر خوردگی

۱-۱-مقدمه

برای اکثر مردم کلمه خوردگی یادآور زنگ زدگی می باشد که پدیده ای نامطلوب است. زنگ زدگی[۲] کلمه ای است که به خوردگی آهن اطلاق می شود، در حالی که خوردگی پدیده ای است که تقریباً دامن گیر تمام فلزات است. از بین رفتن غیرفلزات را غالباً فساد[۳] و یا تخریب می نامند. اگر چه آهن اولین فلزی نیست که توسط انسان مورد استفاده قرار گرفت، ولی مطمئناً بیشترین کاربرد را در بین سایر فلزات به خود اختصاص داده است. بر همین اساس باید گفت اولین مسائل خوردگی که انسان با آن مواجه بوده، در ارتباط با این فلز می باشد. بنابراین جای تعجب نیست که در مورد آهن کلمه زنگ زدگی و خوردگی مترادف باشند. این پدیده مخرب، مشکلات عدیده ای برای انسان ایجاد می کند. این اثرات نامطلوب را می توان در تخریب ساختمان ها، پل ها، تاسیسات بندری و شهری و از همه مهم تر در واحد های صنعتی مشاهده نمود و نهایتاً می توان گفت خوردگی هزینه جامعه را افزایش می دهد.

به طور کلی خوردگی به سه طریق زیر می تواند موجب افزایش هزینه های یک جامعه بشود:

الف) باعث خسارت های مالی مستقیم می شود.

ب) باعث به هدررفتن و ضایع شدن منابع طبیعی می شود.

ج) مسئله خوردگی سبب سلب آسایش و راحتی بشر و حتی باعث مرگ ومیر انسان ها می شود. به عنوان مثال می توان فروریختن سقف یک سالن استخر سرپوشیده در سال ۱۹۸۵ در سوئیس که فقط ۱۳ سال از ساخت آن می گذشت را نام برد که منجر به مرگ ۱۲ تن و مجروح شدن تعدادی دیگر شد. این حادثه به علت خوردگی در میله های ساخته شده از فولاد زنگ نزن که سقف بتنی ۲۰۰ تنی استخر را به حالت تعلیق نگه داشته بود، در اثر وجود یون کلر در فضای سالن اتفاق افتاد.

۱-۲-تعریف خوردگی

اغلب تصور ما این است که خوردگی فقط دامنگیر فلزات است. ولی با توجه به تعاریف زیر می توان آن را در مورد غیرفلزاتی مانند سرامیک ها، پلاستیک ها، لاستیک ها و چوب نیز به کار برد [۱].

[2] Rusting
[3] Degradation

خوردگی عبارت از انهدام و فساد یا تغییر و دگرگونی در خواص و مشخصات مواد (عموماً فلزات) به علت واکنش آن ها با محیط اطراف است.

عوامل موثر در واکنش های خوردگی شامل درجه حرارت، اختلاف پتانسیل، شرایط سطحی، ناخالصی محیطی، فشار، تنش و خواص فلزی می باشند.

۱-۳-اهمیت و ارزیابی خسارات خوردگی

توجه به پدیده ی خوردگی و بررسی مشکلات و ارزیابی خسارات ناشی از آن دارای ۳ بعد اصلی است:

الف) اقتصادی[۴]

مهم ترین و حساس ترین بخش خوردگی و اساسی ترین وظیفه ی مهندسین خوردگی، در نظرگرفتن جنبه های مالی و اقتصادی این موضوع می باشد. در ضمن اتخاذ بهترین تصمیمات، مستلزم در اختیار داشتن اطلاعات بسیار وسیعی است. در واقع هدف اصلی، کاهش هر چه بیشتر اتلاف موادی است که مورد حملات خوردگی قرار می گیرد. از آن جمله می توان به خوردگی شبکه های لوله کشی، مخازن، قطعات ماشین ها، کشتی ها، پل ها، تاسیسات بندری و دریایی، وسایل نقلیه و غیره اشاره نمود.

ب) ایمنی[۵]

از آنجاییکه اثرات و نتایج واکنش های خوردگی در بسیاری از موارد منجر به زیان های مالی و جانی غیر قابل جبران یا تاسف باری می شود، لذا مراعات نکات ایمنی به طور دقیق، مخصوصا در موارد حساس از قبیل ظروف تحت فشار، دیگ های بخار، ظروف و دستگاه های حاوی مواد شیمیایی یا سمی و یا رادیواکتیو، توربین ها، قطعات هواپیماها و سفینه های فضایی، پل ها و غیره بسیار ضروری و حیاتی می باشد.

ج) صرفه جویی[۶]

محدودیت منابع جهانی فلزات و نیز رشد سریع صنایع و افزایش استخراج، سبب بالا رفتن سریع قیمت ها و از بین رفتن منابع طبیعی می گرددکه از مسائل بسیار جدی در آینده خواهد بود.

---

[4] Economic
[5] Safety
[6] Conservation

۱-٤-روش های کنترل خوردگی

مهم ترین ومعمول ترین روش های کنترل خوردگی عبارتند از:

- حفاظت کاتدی
- حفاظت آندی
- استفاده از مواد بازدارنده
- پوشش ها
- انتخاب مواد مقاوم در مقابل خوردگی
- طراحی مناسب دستگاه ها

۱-٤-۱-حفاظت کاتدی

عبارت است از کاهش یا متوقف کردن خوردگی توسط اعمال یک جریان خارجی یکسو و یا اتصال آند فداشونده ای به فلز مورد نظر، به طوری که آن فلز در نقش کاتد عمل نماید.

۱-٤-۲-حفاظت آندی

عبارت است از کاهش خوردگی فلزات توسط اعمال جریان به طوری که پتانسیل فلز را الکتروپوزیتیو می کند و به حالت رویین در می آورد. می توان گفت که مقاومت فلز در سیستم حفاظت آندی به علت تشکیل فیلم محافظ سطحی بر روی آن است.

۱-٤-۳-پوشش ها

موادی هستند که جهت ایجاد مانع بین محیط خورنده و سطح قطعه مورد نظر بکار برده می شوند.

پوشش ها با توجه به جنس آن ها به ۳ دسته تقسیم می شوند:

- پوشش های فلزی
- پوشش های آلی

- پوشش های معدنی

پوشش ها با توجه به مکانیسم نقش آن ها ۴ وظیفه اصلی را بر عهده دارند:

۱) جلوگیری از تماس محیط با سطح موردنظر، مانند آب کاری

۲) محدودیت تماس محیط با سطح مورد نظر، مانند پوشش های آلی

۳) انتشار مواد و ایجاد شرایط حفاظتی یا کند کنندگی از حملات تخریبی بر روی جسم مورد نظر، مانند آسترهای کروماته

۴) تولید جریان الکتریکی حفاظت کننده، مانند گالوانیزه کردن

۱-٤-٤- انتخاب مواد مناسب

به علت پیشرفت سریع صنایع و گسترش آن در زمینه های گوناگون به ویژه در یک قرن اخیر، استفاده از مواد و مصالح صنعتی مختلف دامنه بسیار وسیعی پیدا کرده است. به طوری که امروزه به منظور ساخت قطعات و وسایل و دستگاه های مورد نیاز در صنایع اتومبیل سازی، خطوط لوله، پل سازی، نیروگاه ها، عملیات دریایی، سفینه های فضایی و غیره از فلزات و آلیاژهای گوناگون، مواد طبیعی، چوب وغیره استفاده می گردد. انتخاب هر کدام از آن ها با توجه به خواص و مشخصات مربوطه و عملکرد آن ها در برابر عوامل محیطی صورت می پذیرد. به طور کلی هر ماده ای ممکن است فقط در کاربرد معین و مشخصی نسبت به سایر مواد مناسب تر باشد.

۱-٤-٥-استفاده از مواد بازدارنده[۷]

بازدارنده ها مواد شیمیایی هستند که با افزودن آن ها به مقدار خیلی کم در محیط های خورنده، میزان خوردگی به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد. تاثیر این مواد به علت کند نمودن واکنش های آندی یا کاتدی بوده و یا در نتیجه تشکیل فیلم سطحی محافظی است که مقاومت الکترولیت را افزایش می دهد.

بازدارنده ها کاربردهای بسیار وسیعی پیدا کرده اند. از جمله می توان به سیستم های خنک کننده آب (در واحدهای صنعتی و ماشین آلات)، انتقال مواد مختلف توسط خطوط لوله، عملیات اسیدشویی و

[7] Inhibitors

رسوب زدایی، محیط های غیر آبی (نظیر دستگاه ها و واحدهای عملیاتی پالایشگاه ها و دیگر صنایع شیمیایی-سوخت های نفتی-روغن ها و غیره) محیط های گازی یا بخار، بسته بندی و نگهداری دستگاه ها و قطعات اشاره کرد[۲].
به علت این که کار حاضر بیشتر در رابطه با بازدارنده ها می باشد در اینجا توضیحات بیشتری در این مورد ارائه می دهیم.

فعل و انفعال بازدارندگی روی سطح فلز در دو مرحله صورت می پذیرد. در مرحله نخست بازدارنده به سطح فلز مورد نظر منتقل شده و در مرحله دوم، برهمکنش میان بازدارنده ها و سطح فلز انجام می پذیرد. در اینجا مکانیزم عمل شامل انتقال ذرات شیمیایی به محل هایی است که بایستی فعالیت در آنجا رخ دهد و به دنبال آن واکنشی میان اجزای فعال با محل های مورد نظر انجام می شود. در عمل از روش های مختلف و مواد شیمیایی گوناگون برای این منظور استفاده می گردد. جهت دسته بندی مواد بازدارنده روش های مختلفی ارائه شده است.

۱-٤-٥-۱-بازدارنده های بی خطر[۸] و خطرناک[۹]

هر ماده بازدارنده ای دارای غلظت موثر معینی می باشد که در عمل باید با مقادیر کمی بیشتر از آن، مورد استفاده واقع شود. به طوری که اگر کمتر از غلظت بحرانی (حداقل) به کار رود، میزان خوردگی افزایش خواهد یافت. با توجه به این مطلب، بازدارنده های بی خطر آن هایی هستند که در غلظت های کمتر از غلظت بحرانی فقط منجر به خوردگی یکنواختی می شود که میزان آن کمتر از حالتی است که بازدارنده اضافه نشده باشد و بازدارنده های خطرناک آن هایی هستند که در غلظت های کمتر از غلظت بحرانی منجر به حملات شدید و خوردگی های حفره ای می شود، به طوری که میزان خوردگی خیلی بیشتر از حالتی است که بازدارنده اضافه نشده باشد.

۱-٤-٥-۲-بازدارنده های آندی و کاتدی

این دسته بندی بر اساس آن است که ماده بازدارنده استفاده شده قابلیت افزایش پلاریزاسیون آندی یا افزایش پلاریزاسیون کاتدی را دارد، می باشد.

[8] Safe
[9] Dangerous

۱-٤-٥-۳-بازدارنده های اکسیدان و غیر اکسیدان

این تقسیم بندی بر مبنای امکان و توانایی آن ها در رویین سازی فلز می باشد. چون بازدارنده های غیر اکسیدان جهت ایجاد و نگهداری فیلم اکسید رویین نیازمند وجود اکسیژن در محلول است، ولی بازدارنده های اکسیدان نیازی به اکسیژن در محلول ندارند.

۱-٤-٥-٤-بازدارنده های آلی و معدنی

این دسته بندی بر مبنای نوع ترکیبات و سازنده های ماده بازدارنده قرار دارد.لازم به یادآوری است که مواد شیمیایی ممکن است ذاتاً آلی بوده، ولی از نظر عمل بازدارندگی شباهت زیادی به مواد معدنی داشته باشند (مانند کربوکسیل های سدیم).

۱-٤-٥-٤-۱- بازدارنده های آلی

ترکیبات آلی گروه وسیع و گسترده ای از بازدارنده های بسیار موثر در حفاظت فلزات در برابر خوردگی را تشکیل می دهند. استفاده از بازدارنده های آلی روشی مناسب برای افزایش قابل توجه مقاومت خوردگی فلزات در بعضی محیط هاست. این مواد در سطح فلز تجمع کرده و لایه محافظ از مولکول های جذب سطحی شده به وجود می آورند، که در نتیجه مانعی برای انحلال فلز در الکترولیت می شود.کسری از سطح فلز که با این مولکول های آلی پوشیده می شود متناسب با غلظت بازدارنده در الکترولیت است. بنابراین، پدیده ای تحت عنوان اثر غلظت وجود دارد، به نحوی که در یک محلول خاص، حداکثر محافظت در یک غلظت مشخصی از بازدارنده حاصل می شود[۳].

چگونگی جذب ماده آلی به عوامل زیر بستگی دارد:

۱) ساختار شیمیایی مولکول

۲) پتانسیل الکتروشیمیایی در سطح فلز- محلول

۳) ترکیب شیمیایی محلول

۴) ماهیت سطح

در جذب سطحی بازدارنده های آلی سه نوع جذب شامل جذب اوربیتال پیوند π ، جذب الکتروستاتیک و جذب شیمیایی شناخته شده اند. در جذب بازدارنده های آلی حداقل دو نوع جذب به طور همزمان وجود خواهند داشت[۴].

۱-٤-٥-٤-۲-بازدارنده های معدنی

کنترل خوردگی فلزات و بسیاری از آلیاژها در محلول های خنثی در بسیاری از موارد به کمک ترکیبات معدنی انجام شده است.

بازدارنده های معدنی بر طبق مکانیزم عملشان به صورت زیر تقسیم می شوند:

۱) یون های Ni^{2+},Co^{2+},Zn^{2+},Fe^{2+} عمدتاً خواص حفاظتی فیلم محافظ را اصلاح می کنند.

۲) یون های Co^{2+} و Mg^{2+} که تاثیرشان به دلیل رسوب کربنات در سطح فلز در نتیجه قلیائی بودن موضعی ایجاد شده می باشد و این سطوح، آمادگی خوبی برای احیای اکسیژن دارند.

۳) آنیون های معدنی از قبیل پلی فسفات ها، سیلیکات ها و بوران ها برای تشکیل و حفظ فیلم های محافظ سطحی استفاده می شوند. این آنیون ها از طریق محدود کردن نفوذ اکسیژن حل شده به سطح فلز، بر واکنش کاتدی تاثیر می گذارد.

۴) بازدارنده های اکسید کننده که شامل کرومات، نیتریت و مولیبدات می باشند. این ترکیبات در کاهش سرعت خوردگی فلزات و آلیاژهای فعال-غیرفعال مفید هستند. یکی از معایبشان این است که احتیاج به غلظت معینی دارند. معمولا این بازدارنده ها به عنوان بازدارنده های خطرناک شناخته می شوند[۵].

۱-۵-عوامل موثر در بازدارندگی

۱-۵-۱-طبیعت سطح فلز[10]

سطوح صاف و تمیز غالبا به مقدار بازدارنده کمتری احتیاج دارند. حضور گریس، روغن و یا هر نوع محصولات خوردگی بر روی فلز تاثیر عمده ای بر حداقل مقدار غلظت لازم بازدارنده دارد. در عمل این مواد باعث عدم رسیدن مواد بازدارنده به سطح فلز گشته و در این حالت مقداری از بازدارنده در اثر واکنش شیمیایی با این مواد از بین می رود. شستشوی شیمیایی روش مناسبی جهت زدودن این آلودگی ها می باشد[۶].

[10] Nature of the metal surface

۱-۵-۲-طبیعت محیط[11]

چنانچه در محیط خورنده، مواد شیمیایی دیگری نیز وجود داشته باشد، باید دقت شود که بازدارنده و آن مواد اثرات متقابلی بر هم ندارند. در زیر تاثیر بعضی از یون های موجود در محیط و اثرات آن بر راندمان بازدارندگی به طور خلاصه شرح داده می شود[۷].

در محیط های آبی خنثی، حضور آنیون ها مخصوصا کلرورها و سولفات ها به عنوان عناصر مهاجم برای فلزات شناخته شده اند. در حضور یون های کلر رویین سازی فولاد بسیار مشکل می شود. در این مورد محققان بر این نظرند که یون های کلر شدیداً جذب سطح فولاد می گردند، لذا غلظت بازدارنده را باید به مقدار زیادی افزایش داد. ضمناً عمل تهاجمی سولفات ها در رویین سازی کمتر از کلرها می باشد. البته لازم به ذکر است که بعضی از آنیون ها تحت شرایط خاص می توانند نقش بازدارندگی را برای بعضی از فلزات ایفا نموده و عملا خوردگی آن ها تقلیل ویا حتی جلوگیری نمایند. برای مثال اگرچه نیترات ها می توانند از قدرت بازدارندگی بنزوات ها،کرومات ها و نیتریت ها بکاهند، لیکن آن ها می توانند تحت شرایطی با مخلوط ضد یخ به عنوان بازدارنده آلیاژهای آلومینیومی به کار گرفته شوند.

۱-۵-۳-غلظت بازدارنده

تمام بازدارنده ها جهت ارائه بهترین راندمان کار خود به یک حداقل غلظت احتیاج دارند. به طور کلی سرعت خوردگی در اثر افزایش غلظت کم می شود، یعنی حفاظت زیاد می گردد. ولی حتی در غلظت های زیاد بازدارنده هم یک مقدار خوردگی وجود دارد و امکان دارد که در صورت بالارفتن غلظت بازدارنده از یک حد مشخصی سرعت خوردگی دوباره زیاد شود. این پدیده به ندرت در مورد بازدارنده های آلی مورد مصرف در اسیدشوئی دیده می شود.

۱-۵-٤-pH سیستم

تمام بازدارنده ها در فواصل معینی از pH دارای حداکثر راندمان می باشند. بدین منظور در محیط های تحت حفاظت خوردگی باید pH به طور مرتب کنترل شود.

[11] Nature of the environment

۱-۵-۵-درجه حرارت سیستم

بطور کلی سرعت خوردگی با افزایش درجه حرارت زیاد می گردد. زمانی که بازدارنده ها در فواصل دمایی ۰-۱۰۰ درجه سانتیگراد مورد استفاده قرار می گیرند، تجربیات نشان می دهد با افزایش درجه حرارت، غلظت مورد نیاز بازدارنده نیز افزایش می یابد. البته بعضی از بازدارنده ها در درجه حرارت بالا، قدرت بازدارندگی خود را از دست می دهند[۸].

۱-٦-جذب شیمیایی[۱۲]

بسیاری از محققین بر این باورند که حفاظت فلز از خوردگی به وسیله لایه محافظتی که به دلیل واکنش شیمیایی فلز، بازدارنده و یون های محیط خورنده در سطح فلز ایجاد می گردد، انجام می پذیرد. مطالعات انجام شده نشان می دهد که کلیه بازدارنده هایی که به این نحو عمل می کنند، قادرند با انجام واکنش با فلز و یون های آن ایجاد ترکیبات غیر محلول و یا کم محلول بر روی سطح فلز بنمایند. بدیهی است که ابتدا باید عمل جذب[۱۳] بر روی سطح انجام پذیرد و سپس واکنش شیمیایی صورت گیرد. روند واکنش در ابتدا غیر یکنواخت[۱۴] بوده و به تدریج کل سطح فلز را در بر می گیرد. این عمل به این مفهوم است که مولکول های محیط اطراف با مولکول ها و اتم های جامد واکنش داشته و فیلم جدیدی را بر روی سطح ایجاد می نمایند. تشکیل این لایه در ابتدا با سرعت بیشتری انجام می پذیرد که به تدریج با تکمیل شدن فیلم سطحی سرعت رشد آن نیز کاهش می یابد[۹].

در جذب شیمیایی مولکول ها و اتم ها با تشکیل پیوند شیمیایی (معمولاً از نوع کووالانسی) به سطح متصل می شوند و تمایل به یافتن جایگاههایی دارند که عدد کئوردیناسیون آنها را با جزء مورد عمل بیشینه کند. جذب شیمیایی حداکثر به یک پوشش تک لایه منتهی می شود. در فرآیند جذب شیمیایی میزان جذب تحت تاثیر خصوصیات هر دو جسم جذب کننده و جذب شونده قرار می گیرد[۱۰].

[12] Chemisorption
[13] Adsorption
[14] Heterogeneous