

KHẢO SÁT KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN THÉP CT3 TRONG MÔI TRƯỜNG TRUNG TÍNH CỦA CÁC LOẠI “ỨC CHẾ XANH”

Trương Thị Thảo^{1,*}, Ngô Thị Hồng Nga¹, Vũ Thị Thu Hà², Lê Quốc Hùng²

¹Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên

²Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: thao.truong671@gmail.com

Đến Tòa soạn: 12/12/2011; Chấp nhận đăng: 15/3/2013

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn kim loại cho thép CT3 trong môi trường trung tính của dịch chiết lá chè xanh và lá thuốc lá bằng một số phương pháp: phương pháp tổn hao khối lượng, đo điện trở phân cực, đo tổng trở điện hóa và khảo sát hình thái bề mặt qua chụp ảnh vi mô SEM. Kết quả nghiên cứu bằng các phương pháp khác nhau khá phù hợp với nhau. Trong điều kiện thử nghiệm, dịch chiết thuốc lá ở nồng độ 2g/l có khả năng bảo vệ ăn mòn tốt nhất, hiệu quả bảo vệ đạt tới 56,90% sau 03 ngày ngâm mẫu trong dung dịch nghiên cứu. Phép đo phổ tổng trở và đặc trưng hình thái bề mặt mẫu trên ảnh SEM cho thấy có sự hình thành một màng mỏng chất ức chế trên bề mặt kim loại.

Từ khóa: chất ức chế ăn mòn, dịch chiết chè xanh, dịch chiết thuốc lá, môi trường trung tính, thép CT3.

1. MỞ ĐẦU

Ăn mòn kim loại là một vấn đề được quan tâm không chỉ bởi các nhà khoa học nghiên cứu về điện hoá và vật liệu mà còn là vấn đề rất được quan tâm bởi các nhà sản xuất vật liệu và người sử dụng vật liệu. Có nhiều phương pháp được sử dụng để bảo vệ kim loại khỏi bị ăn mòn, trong đó sử dụng chất ức chế đã và đang tỏ ra là một phương pháp hữu hiệu. Rất nhiều nghiên cứu gần đây trên thế giới đang tập trung vào việc tìm kiếm và thử nghiệm các chất ức chế xanh, thân thiện môi trường [1 - 4] cho một số kim loại. Các nghiên cứu của cùng nhóm tác giả cũng đã chỉ ra khả năng ức chế ăn mòn thép trong các môi trường khác nhau của dịch chiết một số loại cây như chè, cà phê, thuốc lá, bồ kết, đước, ổi, sơn trầu [5 - 9].

Tiếp tục các nghiên cứu trong môi trường HCl 1M đã công bố [9], trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày một số kết quả thu được khi nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn cho CT3 trong môi trường điện li trung tính NaCl 3,5 % khi có và không có các loại dịch chiết chè, thuốc lá. Một chất ức chế hóa học truyền thống ở các nồng độ khác nhau cũng được khảo sát

nhằm đối chứng với các chất ức chế xanh. Ảnh hưởng của thời gian ngâm mẫu trong môi trường có chất ức chế cũng được tiến hành khảo sát bằng một số phương pháp khác nhau.

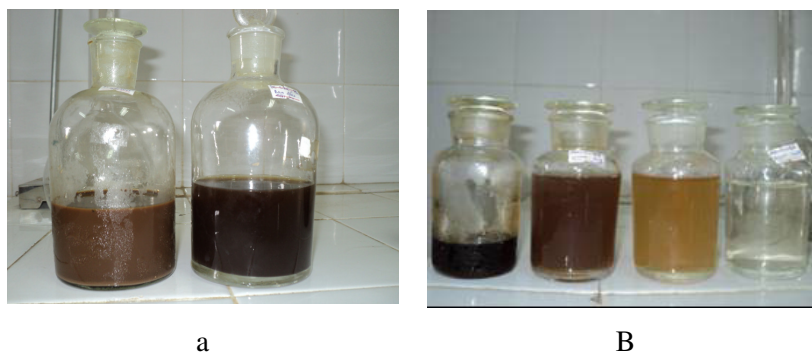
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Điều chế dịch chiết và chuẩn bị dung dịch thử nghiệm



Hình 1. Hình ảnh cây thuốc lá và chè xanh được thu làm mẫu thử nghiệm.

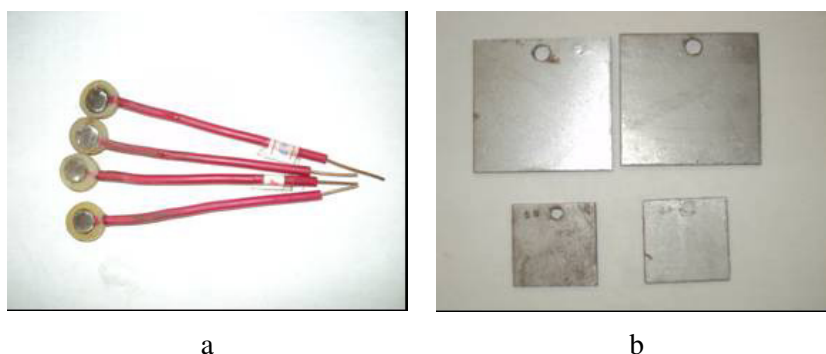
Quy trình điều chế dịch chiết từ các mẫu thuốc lá, chè xanh được thực hiện như mô tả trong [9] của cùng nhóm tác giả. Lá thuốc lá, chè (hình 1) được rửa sạch, phơi khô dưới ánh nắng mặt trời rồi xay nhỏ, đem ngâm trong nước cất tại nhiệt độ phòng, sau 15 giờ đem lọc chiết lần 1, phần bã đem ngâm tiếp 15 giờ rồi lọc lần 2, phần bã sau đó được ngâm tiếp 15 giờ rồi đem lọc. Gom cả 3 phần dịch lọc, đem cô cách thủy trên bếp điện đến khi thu được cao chiết đặc sánh lại. Cao chiết này được hòa tan trong dung dịch NaCl 3,5 % với nồng độ 20 g/l làm dung dịch gốc (hình 2a). Để đảm bảo dịch chiết được tan hoàn toàn, toàn bộ bình dung dịch gốc được đặt trong bể rung siêu âm trong 60 phút. Dung dịch nghiên cứu được chuẩn bị từ dung dịch gốc, pha bằng dung dịch nền NaCl 3,5 % tới nồng độ nghiên cứu (2 g/l) (hình 2b).



Hình 2. Dịch chiết thuốc lá và chè xanh gốc (a) và sau khi pha thành dung dịch làm việc trong môi trường khảo sát (b).

2.2. Chuẩn bị mẫu

Mẫu thép CT3 có thành phần 97,5 % Fe; 0,021 % C; 0,652 % Si; 1,630 % Mn; 0,197 % (P, S, Co, Cu, Al, Nb, Sn) được chế tạo thành hai dạng mẫu (hình 3).



Hình 3. Mẫu thử nghiệm ăn mòn: a) dùng cho đo điện hóa;
b) dùng cho phương pháp khối lượng và phân tích bề mặt.

Một là mẫu tròn đường kính 1cm được chế thành điện cực làm việc trong các phép thử nghiệm điện hoá (hình 3a). Các điện cực trước khi làm việc được mài bằng giấy nhám từ thô đến mịn, rửa sạch, tẩy dầu mỡ, thấm ướt hoàn toàn rồi làm khô trước khi đặt vào dung dịch nghiên cứu.

Hai là mẫu vuông 50 mm × 50 mm × 2 mm (hình 3b) dùng trong thử nghiệm theo phương pháp trọng lượng và phân tích bề mặt sau thời gian thử nghiệm. Các mẫu này được tẩy dầu mỡ, tẩy gỉ hoá học, rửa sạch, làm khô, bảo quản trong bình hút ẩm 24 giờ trước khi làm việc.

2.3. Đo đạc

Thử nghiệm trọng lượng được bắt đầu bằng việc đo lại chính xác kích thước mẫu (tính diện tích S) và cân mẫu bằng cân 04 số xác định khối lượng mẫu trước thử nghiệm (m_t) trước khi đặt vào dung dịch thử nghiệm. Sau một thời gian thử nghiệm (t) mẫu lấy ra rửa sạch, tẩy gỉ hoá học, làm khô và bảo quản trong bình hút ẩm 24 giờ trước khi cân lại xác định khối lượng mẫu còn lại sau thời gian thử nghiệm (m_s). Tốc độ ăn mòn được xác định theo công thức:

$$v = \frac{m_t - m_s}{S.t} \quad (\text{g/cm}^2.\text{ngày})$$

Các phép đo điện hoá được thực hiện trên máy PGS-HH5 chế tạo tại Viện Hoá học, Viện KH&CN Việt Nam với hệ 3 điện cực: Điện cực làm việc WE là điện cực chế tạo từ vật liệu nghiên cứu, điện cực đối là điện cực Ag/AgCl trong KCl bão hoà, điện cực đối là thép không gỉ có diện tích lớn. Các phép đo bao gồm đo điện thế mạch hở (U_r), đo điện trở phân cực (xung quanh khoảng thế $U_r \pm 25$ mV, tốc độ quét 1mV/s), đo đường cong phân cực (khoảng thế -630 mV đến -320 mV, tốc độ quét 5 mV/s).

Tổng trở điện hoá EIS được tiến hành trên máy PAR START 2273 tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam với hệ 3 điện cực như đo điện hoá ở trên. Chế độ đo: thời gian ổn định 10 phút, đo trong dải tần số 10 kHz đến 5 mHz, 7 điểm /decade.

Kỹ thuật chụp SEM được hành trên máy JEOL 6490 của Trung tâm Đánh giá hư hỏng Vật liệu, Viện Khoa học vật liệu, Viện KH&CN Việt Nam.

Các thử nghiệm được tiến hành theo thời gian ngâm mẫu trong dung dịch 1 giờ, 5 giờ, 1 ngày, 3 ngày, 6 ngày và 10 ngày. Mỗi phép thử nghiệm gồm 3 mẫu và lấy kết quả trung bình.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả thử nghiệm ăn mòn theo phương pháp trọng lượng

Bảng 1. Tốc độ ăn mòn thép CT3 trong môi trường muối NaCl 3,5 % có và không có mặt chất ức chế theo thời gian ngâm.

Thời gian	1 ngày		3 ngày		6 ngày		10 ngày	
	V _{tb} (g/cm ² .ngày)	Hiệu suất (%)	V _{tb} (g/cm ² .ngày)	Hiệu suất (%)	V _{tb} (g/cm ² .ngày)	Hiệu suất (%)	V _{tb} (g/cm ² .ngày)	Hiệu suất (%)
NaCl 3,5 % (nền)	1.6983.10 ⁻⁴	-	1.4793.10 ⁻⁴		1.0264.10 ⁻⁴	-	1.1045.10 ⁻⁴	
Nền + DCC	1.4721.10 ⁻⁴	13,32	8.1516.10 ⁻⁵	44,90	5.2914.10 ⁻⁵	48,45	7.5240.10 ⁻⁵	31,88
Nền + DCTIa	1.2238.10 ⁻⁴	27,94	2.5304.10 ⁻⁵	82,89	4.7162.10 ⁻⁵	54,05	3.9728.10 ⁻⁵	64,03
Nền + KNO ₂ 0,1%	1.0221.10 ⁻⁴	39,82	9.0373.10 ⁻⁵	38,91	9.0921.10 ⁻⁵	11,42	9.8637.10 ⁻⁵	10,07

Từ bảng 1 ta thấy, theo thời gian, tốc độ ăn mòn thép nói chung giảm dần, tuy nhiên trong môi trường NaCl 3,5 % khi có mặt chất ức chế (Dịch chiết chè Thái Nguyên 2g/l(DCC), dịch chiết thuốc lá 2 g/l (DCTIa) hoặc KNO₂ 0,1 % (K)) thì tốc độ ăn mòn giảm đi, hiệu suất bảo vệ của dịch chiết chè và thuốc lá khá cao ở khoảng thời gian ngâm 3 đến 10 ngày, trong đó hiệu suất bảo vệ của DCTIa cao nhất đạt được ở thời gian ngâm 3 ngày đạt 82,89 %, KNO₂ đạt hiệu quả bảo vệ gần 40 % ở thời gian đầu nhưng giảm khi thời gian kéo dài tới 6 và 10 ngày. Khả năng bảo vệ thép của DCTIa nói chung tốt hơn.

3.2. Kết quả thử nghiệm theo phương pháp đo điện hóa

Bảng 2. Kết quả thử nghiệm ăn mòn thép CT3 theo thời gian trong các môi trường khác nhau theo phương pháp điện trở phân cực.

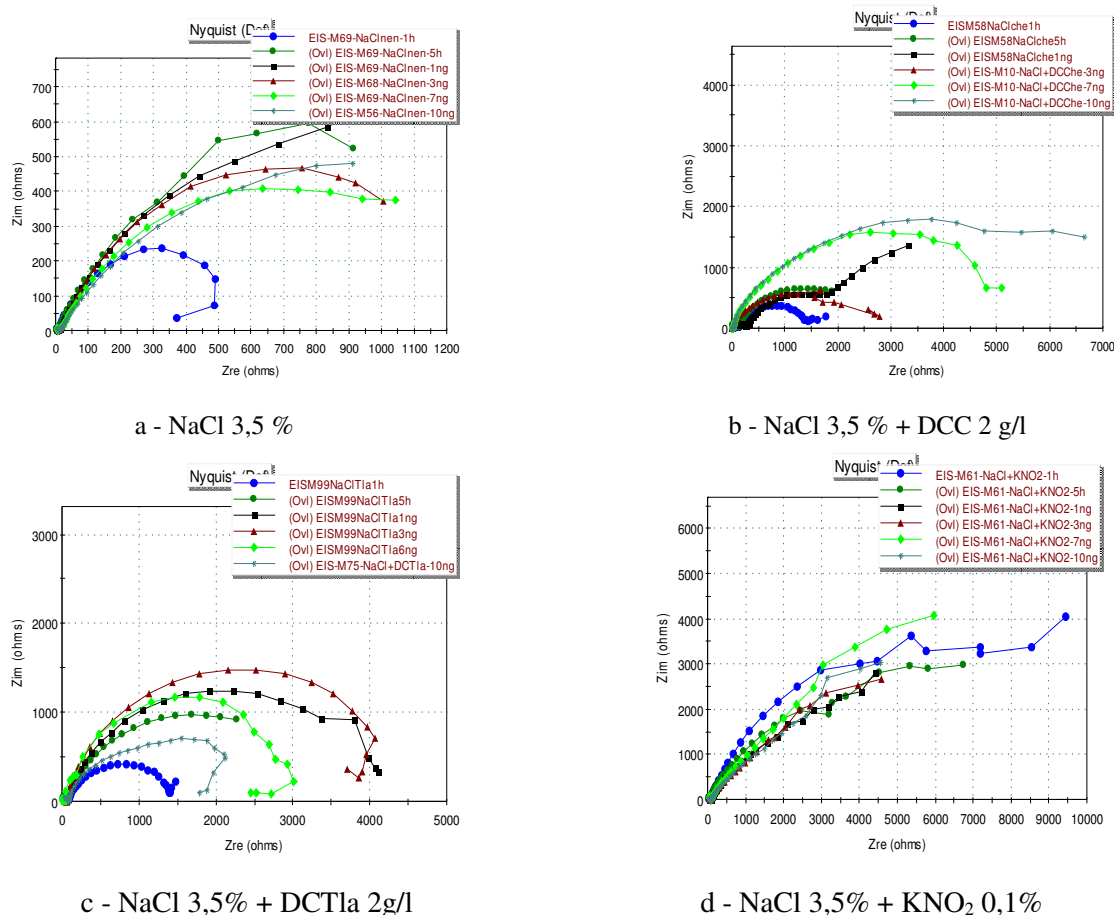
Thời gian	Môi trường	U _r (V)	R(Ω)	V (mm/năm)	Hiệu suất bảo vệ (R) %
1 giờ	NaCl 3,5% (nền)	-0,7675	951,1862	7,0680	
	Nền+DCC 2g/l	-0,7781	1323,8322	2,4023	28,15
	Nền+DCTIa 2g/l	-0,7532	1291,9724	5,2340	26,38
	Nền+KNO ₂ 0,1%	-0,4879	2089,0760	3,2126	54,45
5 giờ	NaCl 3,5% (nền)	-0,7972	1277,8660	5,2720	-
	Nền+ DCC 2g/l	-0,7890	1325,9300	5,0837	3,62
	Nền+ DCTIa 2g/l	-0,6431	1507,8177	4,4598	15,25
	Nền+KNO ₂ 0,1%	-0,4175	1633,3713	4,1259	21,77
1 ngày	NaCl 3,5% (nền)	-0,7137	1141,3247	5,9043	
	Nền+ DCC 2g/l	-0,7589	1387,0094	4,8398	17,71

	Nền + DCTla 2 g/l	-0,7475	2097,9805	3,2034	45,60
	Nền + KNO ₂ 0,1 %	-0,6182	1722,0327	3,8954	33,72
3 ngày	NaCl 3,5 % (nền)	-0,7452	1142,0179	6,1987	-
	Nền + DCC 2 g/l	-0,7339	1903,2922	1,0912	40,00
	Nền + DCTla 2 g/l	-0,7640	2649,3964	2,5506	56,90
	Nền + KNO ₂ 0,1 %	-0,6367	1311,9882	5,1447	12,96
6 ngày	NaCl 3,5 % (nền)	-0,7213	1066,0339	6,3030	-
	Nền + DCC 2 g/l	-0,7547	1559,0091	4,3038	31,62
	Nền + DCTla 2 g/l	-0,7704	1666,9370	4,0239	36,05
	Nền + KNO ₂ 0,1 %	-0,4543	1319,8407	5,1317	19,23
10 ngày	NaCl 3,5 % (nền)	-0,7010	1007,5058	6,6592	-
	Nền + DCC 2 g/l	-0,7361	1487,6825	4,5393	32,28
	Nền + DCTla 2 g/l	-0,7534	1266,1915	5,3013	20,43
	Nền + KNO ₂ 0,1 %	-0,4512	1454,9050	4,6103	30,78

Từ bảng 2 có thể thấy rằng, theo phương pháp điện trở phân cực, khi không có mặt chất ức chế thì điện trở tăng dần từ 1 giờ ngâm đến 5 giờ ngâm rồi giảm dần theo thời gian ngâm đến 10 ngày, từ ngày ngâm thứ 1 đến ngày thứ 10 điện trở thay đổi không đáng kể chứng tỏ tốc độ ăn mòn cũng ổn định dần theo thời gian, điện trở nhỏ nhất là sau 1 giờ ngâm chứng tỏ tốc độ ăn mòn mạnh nhất là ngay sau khi ngâm mẫu. Khi có mặt chất ức chế thì điện trở điện cực tăng đáng kể. Với DCC, điện trở tăng mạnh từ 1 giờ ngâm đến 3 ngày rồi giảm dần, từ ngày ngâm thứ 3 đến ngày thứ 10, điện trở điện cực cũng thay đổi không đáng kể, hiệu suất bảo vệ thấp nhất là 3,62 % (5 giờ), cao nhất là 40 % (sau 3 ngày). Với DCTla thì điện trở điện cực tăng mạnh hơn khi có mặt DCC, hiệu suất bảo vệ cao nhất đạt được cũng sau 3 ngày ngâm mẫu (56,90 %). Còn KNO₂ đạt hiệu quả bảo vệ cao nhất ngay sau 1 giờ ngâm, khi thời gian kéo dài thì hiệu quả giảm. Như vậy, kết quả của hai phương pháp này có sự tương thích và đều cho thấy một dấu hiệu chung là DCC và DCTla có khả năng ức chế ăn mòn cho CT3 trong môi trường NaCl 3,5 %, trong đó DCTla tốt hơn, hiệu quả bảo vệ có những thời điểm còn cao hơn so KNO₂ 0,1 %.

Phép đo theo phương pháp phổ tổng trở thu được kết quả thể hiện trên hình 4 cũng cho thấy, theo phương pháp này điện trở điện cực CT3 trong môi trường NaCl 3,5 % có mặt DCC, DCTla và muối KNO₂ tăng mạnh so với khi không có chất ức chế.

Từ hình 4a ta thấy: Giá trị tổng trở đo được tăng đáng kể sau 1 giờ ngâm, phổ tổng trở gần như không thay đổi ở 5 giờ, 1 ngày và 3 ngày ngâm sau đó giảm nhiều và cũng gần như không khác nhau ở 6 và 10 ngày ngâm, điều này cho thấy tốc độ ăn mòn mạnh nhất ở giai đoạn đầu khi cho mẫu vào môi trường còn sau đó khá ổn định.



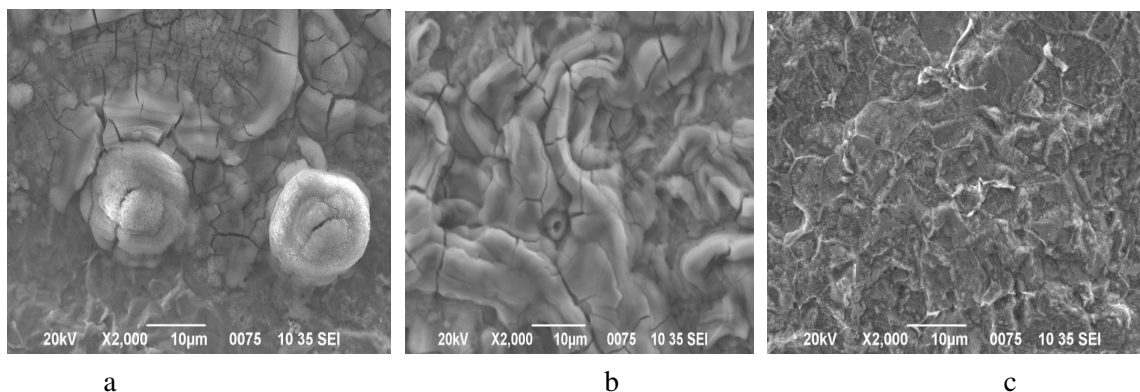
Hình 4. Phổ tổng trở của CT3 trong môi trường NaCl 3,5 % có và không có mặt các chất ức chế theo thời gian thử nghiệm.

Trên hình 4b, khi môi trường NaCl 3,5 % có mặt DCC thì giá trị tổng trở tăng mạnh so với khi không có mặt dịch chiết, giá trị tổng trở cũng tăng từ 1h ngâm đến khi ổn định ở 5h, 1 ngày và 3 ngày ngâm, khi thời gian ngâm lên tới 6 và 10 ngày thì dạng phổ thay đổi rõ rệt, phổ có giá trị tổng trở tăng mạnh nhưng phổ đồ có dạng bị nén chúng tỏ lớp màng đã mất tính ổn định làm cho dung dịch khuếch tán xuống dưới lớp màng gây ra ăn mòn dưới lớp phủ và có thể tạo ra các lớp sản phẩm ăn mòn, do đó phổ đồ có dạng nhiều cung chồng lên nhau.

Đối với mẫu trong dung dịch NaCl 3,5 % có mặt DCT1a 2 g/l (hình 4c), phổ đồ đều chỉ có một cung bán nguyệt lí tưởng, tổng trở tăng dần từ 1h ngâm đến 3 ngày rồi giảm nhẹ tới 10 ngày chứng tỏ dịch chiết thuốc lá có thể đã hấp phụ tạo dần một lớp màng vững chắc trên bề mặt thép mà dung dịch không thấm qua được. Tuy nhiên sau thời điểm ngâm 3 ngày có thể do nồng độ dung dịch đã thay đổi theo thời gian (giảm đi), giá trị tổng trở thu được cao hơn so với mẫu đo trong dung dịch có mặt DCC.

Trên hình 4d, dung dịch NaCl 3,5 % có mặt KNO₂ 0,1 % thì phổ đồ lại cho thấy giá trị tổng trở tăng rất mạnh so với dung dịch nền và nền có dịch chiết, dạng phổ đồ cho thấy khả năng ngăn cách bề mặt thép với môi trường là rất tốt. Tuy nhiên, kết quả này không hoàn toàn đồng nhất với các phương pháp trọng lượng và đo điện trở phân cực.

Kết hợp các phương pháp trên với các phép phân tích hình thái và thành phần hoá học bề mặt thép. Quan sát trên các ảnh SEM với độ phóng đại lớn (200 lần) (hình 5) ta thấy: trong dung dịch không có chất ức chế, bề mặt thép được phủ một lớp sản phẩm ăn mòn nhưng bị nứt lớn, gồ ghề và nhiều điểm bị sùi lên (Các trung tâm ăn mòn mạnh, hình 5a), khi môi trường có dịch chiết chè (hình 5b) thì lớp phủ đồng đều hơn và không có các điểm sùi, khi có mặt dịch chiết thuốc lá (hình 5c) thì bề mặt ráp nhưng đồng đều và không có các tâm ăn mòn.



Hình 5. Bề mặt CT3 trong môi trường NaCl 3,5 % sau khi ngâm 3 ngày không có chất ức chế(a), có mặt dịch chè 2 g/l (b), thuốc lá 2 g/l (c).

4. KẾT LUẬN

Các kết quả thu được từ các phương pháp khảo sát khác nhau như phương pháp khối lượng, đo đường điện trở phân cực, phương pháp tổng trở và SEM chứng tỏ dịch chiết chè và thuốc lá ở Thái Nguyên có khả năng tạo màng che chắn bảo vệ hạn chế ăn mòn cho bề mặt thép CT3 trong môi trường NaCl 3,5%.

Các kết quả đo đạc cho thấy hiệu quả ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường này của dịch chiết thuốc lá là tốt nhất, kết quả thu được từ các phương pháp khảo sát khác nhau đều cho hiệu quả bảo vệ của các loại ức chế nghiên cứu đạt cao nhất sau 3 ngày ngâm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Abdel-Gaber A. M., Abd-El Nabey B. A, Khamis E., and Abd El-khalek D. E. - Novel Environmentally Friendly Plant Extract as Anti-scale and Corrosion, The 24th Annual Conference Corrosion Problems In Industry Egyp, 5-8 December 2005.
2. El-Etry A. Y., Dallah M. Ab., I-Tantawy Z. E.- Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract, Corrosion Science **47** (2005) 385-395.
3. Orubite K. O., Oforka N. C. - Inhibition of the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solutions by the extracts of leaves of *Nypa fruticans* Wurb **58** (2004) 1768-1772.
4. Okafor P.C., Ikpi M.I., Uwah I.E., Ebenso E.E., Ekpe U.J., Umoren S.A. – Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* on the corrosion of mild steel in acidic medium, Corrosion Science **50** (8) (2008) 2310-2317

5. Giang P. T., Ha V. T. T. and Hung L. Q. - Screening Vietnamese natural products for new environmentally friendly materials for corrosion protection, International scientific conference on 'Chemistry for Development and Integration', Hanoi, 2008, pp. 977-985.
6. Phong P. H., Ha V. T. T. and Hung L. Q. - Investigation of Rhizophora extract-a natural product used for corrosion inhibition of carbon steel, International scientific conference on 'Chemistry for Development and Integration', Hanoi, 2008, pp. 895-901.
7. Vu Thi Thu Ha, Giang P. T., Phong P. H., and Hung L. Q. - Electrochemical behaviour of Artemisia as corrosion inhibitor of iron in aqueous media, Journal of chemistry **47** (6B) (2009) 62-72.
8. Thao T. T., Tuan D. T., Ha V. T. T., and Hung L. Q. - Evaluation of Extracts of Thai Nguyen Green Tea as Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors for metal, International scientific conference on 'Chemistry for Development and Integration', Hanoi, 2008, pp. 859-866.
9. Trương Thị Thảo, Vũ Thị Thu Hà, Lê Quốc Hùng - Đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 bằng dịch chiết chè xanh Thái Nguyên trong môi trường HCl 1 M, Tạp chí Hóa học **49** (2ABC) (2011) 815-820.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF CORROSION INHIBITION FOR CT3 STEEL IN NEUTRAL ENVIRONMENT OF SOME "GREEN INHIBITORS"

Truong Thi Thao^{1,*}, Ngo Thi Hong Nga¹, Vu Thi Thu Ha², Le Quoc Hung²

¹*University of Sciences, Thai Nguyen University*

²*Institute of Chemistry, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

*Email: *thao.truong671@gmail.com*

The protective efficiencies of inhibitors extracted from tobacco and green tea leaves on CT3 corrosion are presented. Using three different techniques: polarization curves, impedance measurement and weight loss, the results showed that extract from tobacco behaves the best protective capability for corrosion of CT3 in 3.5 % sodium chloride at concentration of 2.0 g/L. It reaches to 56.90 % after 3 days exposed in studied solution. EIS characterization and morphological characterization (SEM) of the sample surface indicated the information of inhibitor films created in during the study. There is an agreement between methods used for corrosion study in this research.

Keywords: green corrosion inhibitor, green tea extract, tobacco extract, neutral environment, CT3 steel.