

KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN THÉP CACBON CỦA NANO OXIT KẼM BIẾN TÍNH VỚI AXIT 2-BENZOTHAZOLYLTHIO-SUCCINIC

Đặng Quyết Thắng, Trịnh Anh Trúc*, Phạm Gia Vũ, Tô Thị Xuân Hằng

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đền Tòa soạn 20-6-2014; Chấp nhận đăng 13-2-2015

Abstract

In this study, ZnO nanoparticle was synthesized and modified by a corrosion inhibitor 2-benzothiazolylthio-succinic acid (BTSA) for corrosion protection of a carbon steel surface. The TEM, SEM and IR analyses were used for characterized the synthesized products. The nano ZnO size in the about 20 nm and the IR analyze shows the presence of BTSA on the ZnO surface. The corrosion inhibition of nano ZnO and nano ZnO bearing BTSA in the NaCl 0.1 M solution was characterized using electrochemical techniques. In the NaCl 0.1 M, both nano ZnO and nano ZnO-BTSA have the inhibition property for carbon steel surface. The inhibition efficiency of ZnO-BTSA is higher than of pure ZnO. The polarization curves indicate that ZnO is anodic inhibitor while the ZnO-BTSA is a mixed-type inhibitor.

Keywords. Corrosion inhibition, nano-ZnO, carbon steel.

1. MỞ ĐẦU

Lớp phủ bảo vệ hữu cơ là phương pháp được sử dụng nhiều để bảo vệ chống ăn mòn cho các cấu kiện sắt thép do hiệu quả cao với giá thành hợp lý. Hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ được kiểm soát theo 3 cơ chế: rào chắn, bám dính và ức chế ăn mòn [1, 2]. Các loại bột màu hoạt tính thường được đưa vào màng sơn, bên cạnh chức năng thẩm mỹ còn có tác dụng như chất gia cường tùy mục đích sử dụng. Oxit kẽm được sử dụng rất nhiều trong công nghiệp sơn như một loại bột màu trắng và có tác dụng như chất hấp phụ tia tử ngoại, giữ cho màng sơn không bị suy giảm do tác động từ ngoại [3, 4]. Tuy nhiên, việc sử dụng bột ZnO ở lớp sơn ngoài cùng cũng thể hiện sự bất lợi do làm giảm độ trong suốt của lớp sơn phủ ngoài. Điều bất cập này được khắc phục khi sử dụng các hợp chất này ở kích thước nanomet. Đã có những công trình công bố sử dụng hạt oxit kẽm nano làm cải thiện khả năng chống ăn mòn của màng sơn do tăng cường tính năng rào chắn nhờ liên kết với lớp phủ, làm giảm đường dẫn các tác nhân xâm thực tới nền thép. Hơn nữa, khi đưa nano ZnO vào màng sơn, sự có mặt của nano ZnO làm chậm quá trình suy giảm do tác động của tia tử ngoại [5-7].

Gần đây, bột nano-ZnO đã được sử dụng trong màng sơn như tác nhân lưu giữ chất ức chế ăn mòn, làm chậm phản ứng ăn mòn kim loại khi màng sơn bị xước hay bị phá hủy do môi trường bên ngoài [8].

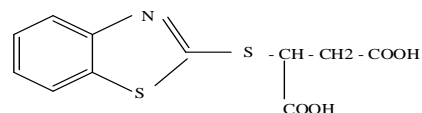
Bài báo nghiên cứu biến tính nano-ZnO bằng

chất ức chế ăn mòn gốc hữu cơ 2-benzothiazolylthio-succinic axit để sử dụng như phụ gia ức chế ăn mòn trong lớp phủ epoxy. Khả năng ức chế ăn mòn của nano-ZnO biến tính được khảo sát sử dụng phương pháp tổng trở điện hóa và đo đường cong phân cực.

2. THỰC NGHIỆM

Các hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu là các hóa chất tinh khiết gồm: NaOH (98 %), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ (98 %), etanol (> 99,5%), xuất xứ Merck.

2-benzothiazolylthio-succinic axit (BTSA) của Ciba, có công thức cấu tạo như sau:



Quy trình chế tạo vật liệu nano-ZnO: Hòa tan $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ và NaOH trong etanol, thêm từ từ dung dịch NaOH vào dung dịch $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ đến khi đạt giá trị pH 8-10 trong khi khuấy liên tục. Khuấy dung dịch trong 2 giờ và để yên 12 giờ ở nhiệt độ phòng, thu hồi nano-ZnO bằng phương pháp ly tâm, rửa sạch bằng etanol, sấy chân không ở 60 °C trong 24 giờ.

Quy trình biến tính nano-ZnO bằng BTSA (ZnO-BTSA): hòa tan BTSA trong etanol, cho từ từ ZnO vào và khuấy liên tục ở nhiệt độ phòng trong 2

giờ, sản phẩm thu hồi bằng ly tâm, rửa sạch bằng etanol để loại trừ các hợp phần dư, sấy chân không ở 60 °C trong 24 giờ.

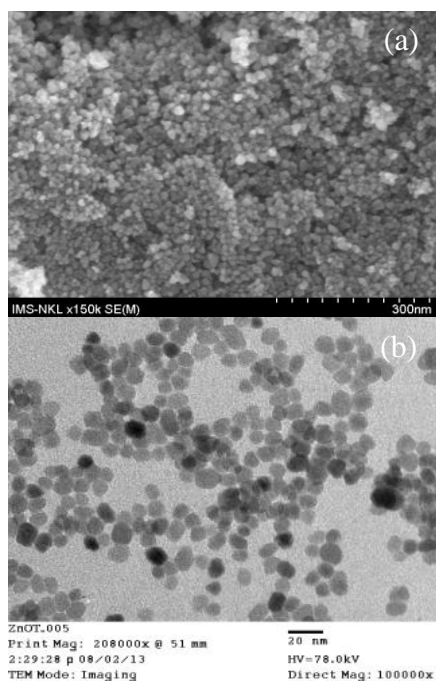
Sản phẩm tổng hợp được nghiên cứu các đặc tính và tính chất: Hình thái học hạt vật liệu được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét phân giải cao (FESEM) Hitachi S-4800 và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEM 1010. Phổ hồng ngoại (IR) trên thiết bị Nexus 670, Nicole (Mỹ), dải quét 4000-400 cm^{-1} .

Phương pháp điện hóa được sử dụng để nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn của sản phẩm tổng hợp. Bình đo điện hóa bao gồm: điện cực làm việc là mẫu thép hình trụ có diện tích bề mặt tiếp xúc với dung dịch là 1 cm^2 . Điện cực thép được mài nhẵn bằng giấy ráp cacbon-silic theo thứ tự độ mịn 180, 320, 400, 600, 1200, được làm sạch bằng nước cất và etanol, sấy khô, sau đó điện cực được nhúng ngay vào dung dịch nghiên cứu. Điện cực so sánh là điện cực calomen bão hòa. Điện cực đối là điện cực lưới platin. Các phép đo được thực hiện trên máy Autolab PG30 (Hà Lan). Môi trường xâm thực là dung dịch NaCl 0,1 M.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc của ZnO và ZnO-BTSA

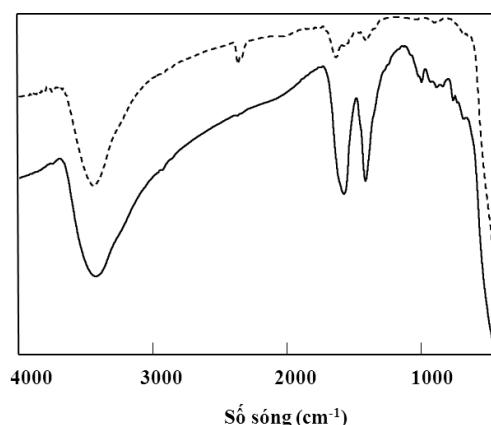
Hình 1 trình bày ảnh FESEM của ZnO tổng hợp. Ảnh FESEM và TEM của ZnO tổng hợp cho thấy ZnO có dạng hình lăng trụ với kích thước hạt khá đồng đều, dưới 20 nm.



Hình 1: Ảnh FESEM (a) và TEM (b) của nano-ZnO tổng hợp

Hình 2 trình bày phổ hồng ngoại của ZnO và ZnO-BTSA.

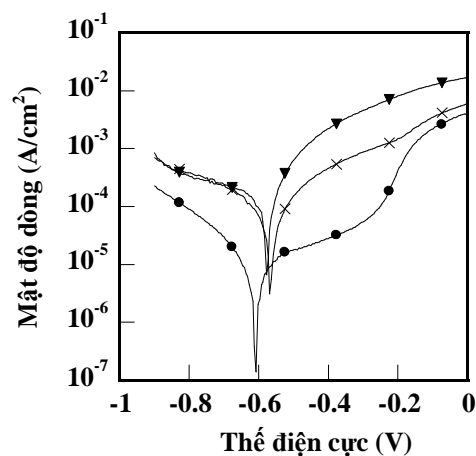
Phổ hồng ngoại ZnO và ZnO biến tính cho thấy: các pic đặc trưng cho liên kết -OH tại $\sim 3430 \text{ cm}^{-1}$ và $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$. Phổ hồng ngoại của ZnO biến tính BTSA có pic đặc trưng cho liên kết C=C của mạch vòng tại 1601 cm^{-1} , pic đặc trưng cho nhóm -COO tại 1412 cm^{-1} và pic đặc trưng cho liên kết C-H tại 2937 cm^{-1} . Pic đặc trưng cho liên kết Zn-O tại 440 cm^{-1} có sự dịch chuyển pic tại 462 cm^{-1} với ZnO biến tính BTSA. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại của nano ZnO biến tính cho thấy sự có mặt của BTSA trên bề mặt nano ZnO.



Hình 2: Phổ hồng ngoại (IR) của ZnO (---) và ZnO-BTSA (—)

3.2. Khảo sát khả năng ức chế ăn mòn thép của ZnO và ZnO-BTSA

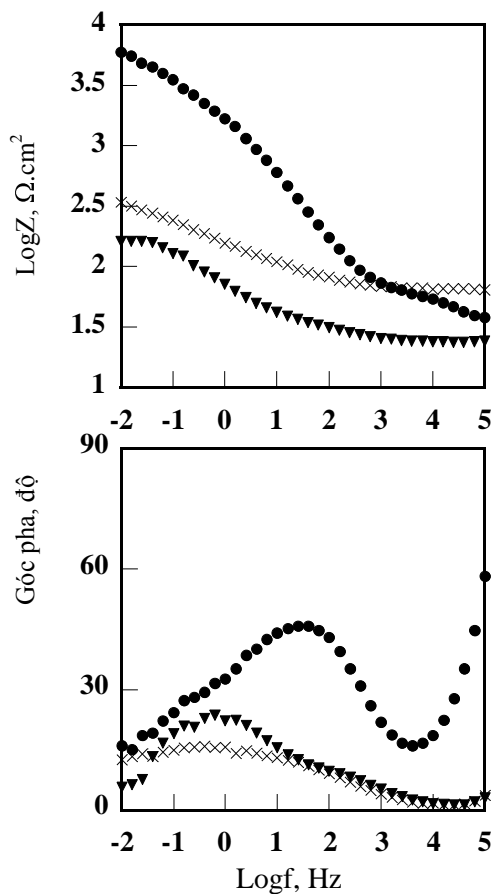
Hình 3 trình bày đường cong phân cực của điện cực thép sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M và NaCl 0,1 M chứa 0,3 % ZnO hoặc 0,3 % ZnO-BTSA.



Hình 3: Đường cong phân cực của điện cực thép sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M (▼), dung dịch NaCl 0,1 M chứa ZnO (×) và dung dịch NaCl 0,1 M chứa ZnO-BTSA (●)

Đường cong phân cực của điện cực thép trong dung dịch NaCl 0,1 M có nhánh anot với giá trị mật độ dòng cao hơn hẳn các dung dịch khác.

Đường cong phân cực của điện cực thép trong dung dịch NaCl 0,1 M chứa ZnO có giá trị thế ăn mòn gần với dung dịch NaCl 0,1 M nhưng mật độ dòng anot thấp hơn, có thể do sự hấp phụ của các phần tử nano-ZnO trên bề mặt thép. Đường cong phân cực của điện cực thép trong dung dịch NaCl 0,1M chứa ZnO-BTSA có nhánh anot và catot thấp nhất so với với các dung dịch khác cùng với sự dịch chuyển thế ăn mòn về vùng catot. Sự sụt giảm mật độ dòng đồng thời với dịch chuyển giá trị thế ăn mòn cho thấy khả năng ức chế ăn mòn thép của ZnO-BTSA trong môi trường NaCl 0,1 M. Sự ức chế ăn mòn này theo cả 2 cơ chế anot và catot.



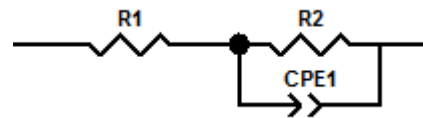
Hình 4: Phổ tổng trở dạng Bode của điện cực thép sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M (▼), dung dịch NaCl 0,1 M chứa ZnO (×) và dung dịch NaCl 0,1 M chứa ZnO-BTSA (●)

Hình 4 trình bày phổ tổng trở của điện cực thép sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M và NaCl 0,1 M chứa 0,3 % ZnO hoặc 0,3 % ZnO-BTSA.

Quan sát đường phổ tổng trở của điện cực sau 2 giờ ngâm trong các dung dịch ta thấy phổ tổng trở của điện cực thép ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M

và dung dịch NaCl 0,1 M chứa ZnO có hình dạng tương đối giống nhau nhưng giá trị tổng trở khác nhau. Giá trị tổng trở trong dung dịch chứa ZnO cao hơn so với dung dịch NaCl 0,1 M. Tổng trở của điện cực thép trong dung dịch NaCl 0,1 M chứa BTSA có hình dạng khác với 2 điểm uốn ở gần đồ pha, tại vùng tần số cao và tại vùng tần số thấp. Sự xuất hiện điểm uốn tại vùng tần số cao thể hiện sự hấp phụ trên điện cực thép. Giá trị tổng trở của điện cực thép trong dung dịch chứa ZnO-BTSA cao hơn nhiều so với trong dung dịch so sánh NaCl và dung dịch NaCl chứa ZnO.

Một mạch điện tương đương (hình 5) đã được sử dụng để phân tích các số liệu đo tổng trở, tính toán các giá trị điện trở dung dịch điện ly, điện trở phân cực [9]. Các kết quả tính được dựa trên mô hình mạch điện tương đương được trình bày trên bảng 1.



Trong đó R1: điện trở dung dịch điện ly
R2: điện trở phân cực
CPE1: điện dung của lớp kép

Hình 5: Sơ đồ mạch điện tương đương

Trên cơ sở các số liệu tính toán từ mạch điện tương đương, hiệu suất ức chế được tính toán theo công thức:

$$H = \frac{R'_p - R_p}{R'_p} \cdot 100$$

Trong đó: R'p là điện trở phân cực của mẫu thép trong dung dịch có chất ức chế; Rp : điện trở phân cực của mẫu thép trong dung dịch không có chất ức chế.

Bảng 1: Các giá trị tổng trở và hiệu suất ức chế ăn mòn được tính toán từ phổ tổng trở

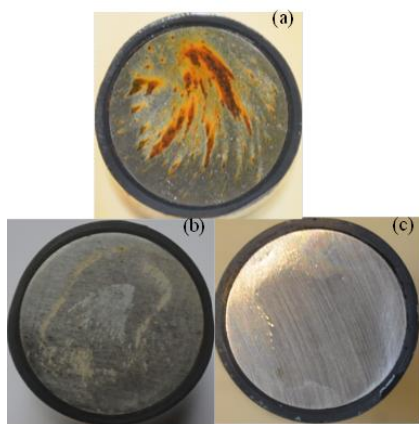
Mẫu	Rp (Ω.cm ²)	Hiệu suất ức chế (%)
NaCl 0,1 M	170	
NaCl 0,1 M + ZnO	450	62
NaCl 0,1 M + ZnO-BTSA	7000	98

Các kết quả thể hiện trên bảng 1 cho thấy, trong môi trường xâm thực NaCl 0,1 M, oxit kẽm ZnO có khả năng ức chế ăn mòn thép với hiệu suất đến 62 %. Hơn nữa, khi biến tính ZnO với chất ức chế ăn

mòn gốc benzothiazol (ZnO-BTSA) khả năng ức chế ăn mòn thép tăng lên đáng kể (98 %). Theo các tài liệu đã công bố [3], ZnO có khả năng ức chế ăn mòn, nhờ tính chất lưỡng tính và khi hấp phụ trên bề mặt kim loại, ZnO có khả năng nhận điện tử, ức chế quá trình ăn mòn kim loại. Theo công trình công bố trước đây [10], BTSA có khả năng ức chế ăn mòn thép nhờ tạo phức khó tan với ion sắt. Do vậy, cả BTSA và ZnO khi hấp phụ trên bề mặt thép đều có khả năng ức chế ăn mòn, tạo hiệu ứng cộng hưởng, cho hiệu suất ức chế ăn mòn cao.

Hình 6 trình bày ảnh điện cực thép sau khi ngâm 2 giờ trong môi trường NaCl 0,1 M chứa nano ZnO và nano ZnO-BTSA.

Quan sát hình ảnh điện cực sau 2 giờ ngâm trong môi trường xâm thực NaCl 0,1 M cho thấy mức độ ăn mòn trong môi trường xâm thực của các điện cực khác nhau. Trong môi trường NaCl 0,1 M, thép bị ăn mòn mạnh, xuất hiện nhiều sản phẩm ăn mòn màu vàng nâu trên bề mặt thép. Trong dung dịch NaCl 0,1M chứa ZnO có nhiều vết ZnO trên bề mặt, không thấy có sản phẩm ăn mòn. Trong dung dịch NaCl 0,1M chứa ZnO-BTSA, bề mặt thép vẫn sáng, quan sát rõ vết mài điện cực, không hề có dấu vết của sản phẩm ăn mòn. Điều này phù hợp với các kết quả đo điện hóa thu được.



Hình 6: Ảnh chụp bề mặt điện cực thép sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M (a), NaCl 0,1 M chứa nano ZnO (b), NaCl 0,1 M chứa nano ZnO-BTSA (c)

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp nano ZnO bằng phương pháp sol-gel với kích thước hạt khoảng 20 nm và biến tính với chất ức chế ăn mòn axit 2-benzothiazolythio-succinic (BTSA).

Phương pháp điện hóa đã được sử dụng để nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn của ZnO và ZnO biến tính BTSA trong môi trường xâm thực

NaCl 0,1 M. Kết quả đo đường cong phân cực của điện cực thép trong dung dịch NaCl 0,1 M chứa nano ZnO và nano ZnO mang chất ức chế ăn mòn BTSA cho thấy nano ZnO biến tính BTSA có khả năng ức chế ăn mòn với hiệu suất cao (98 %), theo cơ chế ức chế ăn mòn cả anot và catot.

Ảnh chụp bề mặt điện cực sau 2 giờ ngâm trong môi trường xâm thực chứa nano ZnO và nano ZnO biến tính BTSA cho thấy trong dung dịch NaCl 0,1 M chứa ZnO-BTSA điện cực thép không hề bị ăn mòn.

Lời cảm ơn. Công trình này được hỗ trợ kinh phí nghiên cứu từ nhiệm vụ hợp tác khoa học và công nghệ Việt Nam - Bỉ số 132/2013/HĐ-NĐT.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Gordon P. Bierwagen. *Reflections on corrosion control by organic coatings*, Progress in Organic Coatings, **28**, 43-48 (1996).
- W. Funke. *Problems and progress in organic coatings science and technology*, Progress in Organic Coatings **31**, 5-9 (1997).
- Andrea Kalendová, David Vesely. *Study of the anticorrosive efficiency of zincite and periclase-based core-shell pigments in organic coatings*, Progress in Organic Coatings, **64**, 5-19 (2009).
- Narges Kiomarsipoura, Reza Shoja Razavia, Kamal Ghanib, Marjan Kioumarsipour. *Evaluation of shape and size effects on optical properties of ZnO pigment*, Applied Surface Science, **270**, 33-38 (2013).
- M. Rashvanda, Z. Ranjbara, S. Rastegar. *Nano zinc oxide as a UV-stabilizer for aromatic polyurethane coatings*, Progress in Organic Coatings, **71**, 362-368 (2011).
- B. Ramezanzadeh, M. M. Attar. *Studying the corrosion resistance and hydrolytic degradation of an epoxy coating containing ZnO nanoparticles*, Materials Chemistry and Physics, **130**, 1208-1219 (2011).
- B. Ramezanzadeh, M. M. Attar. *Studying the effects of micro and nano sized ZnO particles on the corrosion resistance and deterioration behavior of an epoxy-polyamide coating on hot-dip galvanized steel*, Progress in Organic Coatings, **71**, 314-328 (2011).
- S. H. Sonawanec, B. A. Bhanvasea, A. A. Jamalia, S. K. Dubeya, S. S. Kalea, D. V. Pinjari, R. D. Kulkarnic, P. R. Gogateb, A. B. Pandit. *Improved active anticorrosion coatings using layer-by-layer assembled ZnO nanocontainers with benzotriazole*,

- Chemical Engineering Journal, **189**, 464-472 (2012).
9. A. Popova, M. Christov a, A. Vasilev. *Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides of N-containing heterocycles on acid mild steel corrosion*, Part II: EIS results, Corrosion Science, **49**, 3290-3302 (2007).
10. Đào Thúy Lành, Nguyễn Thùy Dương, Trịnh Anh Trúc, Tô Thị Xuân Hằng, Nadine Pebere. *Nghiên cứu ức chế ăn mòn thép cacbon sử dụng muối alkyl ammonium của axit 2-benzothiazolythio succinic*, Tạp chí Hóa học, **47(5A)**, 65-69 (2009).

Liên hệ: Trịnh Anh Trúc

Phòng Nghiên cứu sơn bảo vệ, Viện Kỹ thuật nhiệt đới
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Nhà A13, số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
E-mail: anhtruc.trinh@gmail.com.