

KHẢO SÁT CƠ CHẾ ỨC CHẾ ĂN MÒN CỦA MỘT SỐ AMIT CỦA AXIT BÉO TỔNG HỢP TỪ N-PARAFIN DẦU MỎ VIỆT NAM

Đến Tòa soạn 23-3-2009

ĐINH VĂN KHA¹, LỤC VĂN THỤ², LÊ XUÂN QUẾ³

Viện Hóa học Công nghiệp - Hà Nội

¹Trường Cao đẳng Sư phạm Thái Nguyên

³Viện Kỹ Thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

ABSTRACT

Aliphatic acids oxidatively synthesized from Vietnam petrol n-paraffin were used for preparation of 4 amides $RCONH_2$ (A4), $RCONH-CH_2-CH_2OH$ (A5), $RCON(CH_2-CH_2OH)_2$ (6b), and $RCONH-(CH_2)_2-NH-COR$ (7c). A corrosion inhibition ability of the amides has been examined using electrochemical method. 3wt% NaCl solution has been used as a background electrolyte in which the amides were dissolved as a corrosion inhibitor at concentration 1wt%. Corrosion potential E_{cor} , corrosion current i_{cor} and some others corrosion parameters measurements have been performed in the electrolytes at room temperature. It is found that derivatives A5 and A4 show better inhibition ability than the remaining substances. The difference of the inhibition ability was attributed to the calculated adsorption coefficient k_{ads} of the amides. The mechanism of corrosion inhibition of some synthesized amides has been discussed.

I - GIỚI THIỆU

Ăn mòn kim loại gây ra những tổn hại vô cùng to lớn cho nền kinh tế quốc dân. Người ta cho rằng khoảng trên 10% kim loại sản xuất ra đã mất đi do bị ăn mòn [1]. Có nhiều biện pháp bảo vệ kim loại, trong đó sử dụng các chất ức chế là một trong những giải pháp cơ bản, hiệu quả cao [1, 2]. Khả năng ức chế ăn mòn nhôm và thép xây dựng (CT3) của một số dẫn xuất amit A4, A5, 6b và 7c đã được giới thiệu trong tài liệu [3, 4]. Đối với nhôm, ba amit A5, 6b và 7c có khả năng ức chế cao nhất, trong đó dẫn xuất 7c có hiệu suất ức chế ăn mòn clorua trong môi trường trung tính cao đến 80%. Việc đánh giá hiệu quả ức chế ăn mòn được thực hiện dựa trên kết quả nghiên cứu thu được về cả nhiệt động học và động học [3, 4]. Tuy nhiên cơ chế ức chế ăn mòn của các loại amit trên, đối với từng kim loại

được nghiên cứu chưa được đánh giá và thảo luận.

Bài báo này giới thiệu kết quả nghiên cứu động học và cơ chế ức chế ăn mòn đồng thanh trong môi trường muối NaCl 3% của 4 amit dẫn xuất từ axit béo tổng hợp bằng phương pháp oxy hóa parafin từ dầu mỏ nước ta.

II - PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Oxi hóa parafin dầu thô Bạch Hổ được một số axit béo R_nCOOH , (n: C_8-C_{18}) từ đó chuyển hóa thành bốn dẫn xuất amit sau đây [5, 6].

1) Amit từ axit béo và ure (kí hiệu là A4): $RCONH_2$ (M trung bình là 225),

2) Amit từ axit béo và etanolamin (kí hiệu là A5): $RCONH-CH_2-CH_2OH$ (271),

3) Amit từ axit béo và dietanolamin (kí hiệu là 6b) $RCON(CH_2-CH_2OH)_2$ (314).

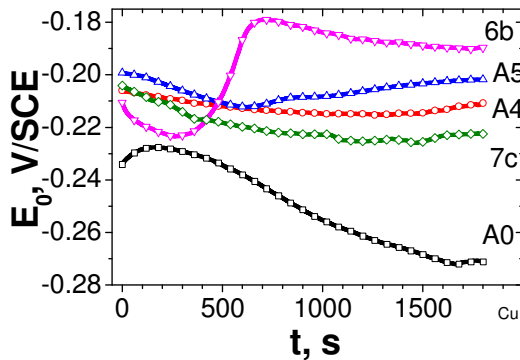
4) Amit từ axit béo và etylendiamin (kí hiệu là 7c) RCO-NH-(CH₂)₂-NH-COR (476).

Khả năng ức chế ăn mòn đồng của các dẫn xuất amit được đánh giá bằng phương pháp điện hóa [7, 8, 9], bao gồm đo điện thế ăn mòn E_{cor} , dòng ăn mòn i_{cor} , tổng trở điện hóa và phân cực step, với step là 25 mV và độ phân cực ΔE max là 200mV. Dung dịch nghiên cứu là nước muối NaCl 3%. Các chất ức chế được hòa trong dung dịch đo với nồng độ cao nhất 1 g/l, các phép đo đều được thực hiện tại nhiệt độ phòng.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Đo điện thế ăn mòn E_{cor}

Biến thiên điện thế ăn mòn E_{cor} của mẫu trong 30 phút đầu được giới thiệu trong hình 1. Mẫu A0 đối chứng không có chất ức chế, có giá trị E_{cor} thấp nhất. Mẫu 6b có giá trị E_{cor} cao nhất, chứng tỏ khả năng tiếp cận bề mặt đồng và che chắn tác động của ion Cl⁻ cao nhất. Xét biến thiên của đường E_{cor} , sau 30 phút E_{cor} của mẫu A0 giảm đến 40mV chứng tỏ bề mặt kim loại được hoạt hóa, màng thụ động ban đầu bị phá hủy triệt để hơn so với các mẫu khác có điện thế E_{cor} dương hơn (A4, A5 và 7c) [1, 10].



Hình 1: Biến thiên điện thế ăn mòn của đồng trong dung dịch nghiên cứu

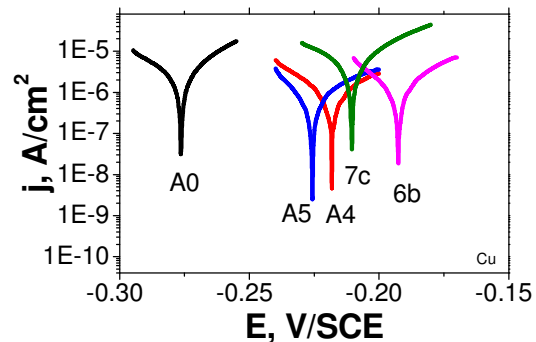
Ngược lại mẫu 6b có điện thế ăn mòn tăng cao đến 40 mV sau 30 phút thử nghiệm, như vậy chứng tỏ đã xuất hiện màng thụ động mới, chất lượng thụ động cao hơn trước. Giai đoạn dừng trên đường $E_{cor} - t$ của mẫu 6b ($t < 500s$) là thời gian chất ức chế thâm nhập đến nền kim

loại, và chỉ có tương tác chất ức chế/kim loại mới tạo ra lớp thụ động mới, củng cố và hoàn thiện hơn màng thụ động ban đầu. Từ diễn biến của đường $E_0 - t$ của các mẫu từ A4, A5 và 7c khó có thể khẳng định về việc tăng cường màng thụ động, các mẫu ức chế có thể chỉ hấp phụ và tạo màng barie cơ học ngăn cản không cho ion xâm thực xuyên **thấm** phá hủy màng thụ động như đối với A0. Còn một khả năng hấp phụ cạnh tranh giữa ion xâm thực Cl⁻ 'hoạt hóa' phá hủy thụ động làm giảm E_{cor} và chất ức chế ăn mòn amit, diễn ra ở thế giằng co, làm 'dừng' E_{cor} , không giảm như mẫu A0, nhưng cũng không tăng cao như 6b.

Như vậy, thứ tự giảm dần của điện thế ăn mòn sau thử nghiệm là $6b > A5 > A4 > 7c > A_0$. Về mặt nhiệt động học [1, 9, 10] khả năng ức chế ăn mòn của các dẫn xuất amit cũng có thể được sắp xếp tuân theo thứ tự trên đây.

2. Xác định dòng ăn mòn i_{cor} [7 - 9]

Phân cực tuyến tính xác định dòng ăn mòn i_{cor} được thực hiện với vận tốc quét 0,1 mV/s trong khoảng thế gần với điện thế ăn mòn E_{cor} (quá thế $\eta = \pm 20$ mV). Bằng fitting với phần mềm GPES theo công thức Butler-Volmer, có thể xác định được dòng ăn mòn i_{cor} và một số thông số động học ăn mòn khác. Đường phân cực tuyến tính (dạng đường Tafel) của đồng thanh đo được trong các dung dịch nghiên cứu được giới thiệu trong hình 2.



Hình 2: Đường cong phân cực mẫu đồng, 3% NaCl, không (A₀) và có ức chế amit

Hiệu suất ức chế ăn mòn H được tính theo công thức:

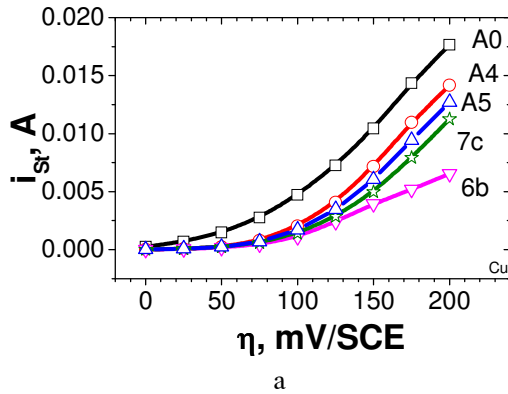
$$H = \frac{|i_{corA0} - i_{corAi}|}{i_{corA0}} \times 100(\%) \quad (1)$$

Trong đó i_{corA0} là dòng ăn mòn của mẫu đối chứng không có chất ức chế amit, i_{corAi} là dòng ăn mòn của mẫu ức chế A_i (ghi trên đồ thị trong hình 2 và 3). Biến động của hiệu suất ức chế ăn mòn H được trình bày cùng với dòng ăn mòn trong hình 3.

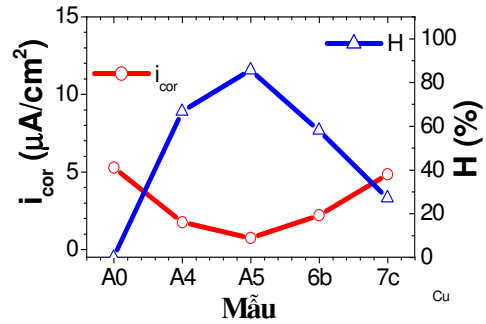
Kết quả cho thấy có 3 mẫu amit (A4, A5, 6b) ức chế khá tốt ăn mòn clorua đối với đồng, làm giảm mạnh dòng ăn mòn so với mẫu đối chứng A_0 . Hiệu suất ức chế cao nhất đến trên 85% (mẫu A5). Riêng mẫu 7c cho dòng ăn mòn cao hơn so với mẫu amit khác, hiệu suất ức chế đạt 27%.

3. Phân cực step xác định khả năng ức chế ăn mòn

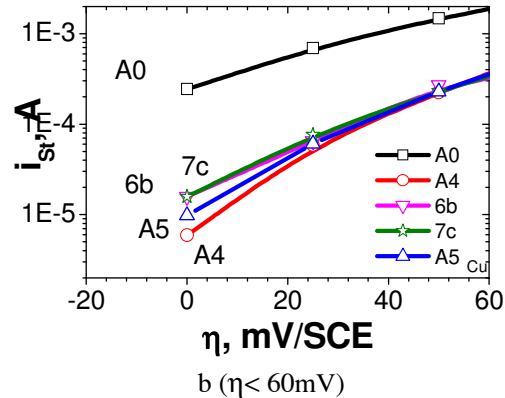
Phương pháp phân cực step (phân cực liên



tiếp từng bước điện thế) được áp dụng để nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn [5, 8]. Mật độ dòng hoà tan ổn định i_{st} tại các bước điện thế phân cực step ΔE của các mẫu được giới thiệu trong hình 4.



Hình 3: So sánh dòng ăn mòn của các mẫu và hiệu suất ức chế H xác định được



Hình 4: Đường cong phân cực step $i - \eta$ của mẫu đồng.

Hiệu suất ức chế tính theo công thức (1), với i_{cor} được thay bằng i_{st} (hình 4). Biến thiên của hiệu suất ức chế ăn mòn H tính từ kết quả đo step được trình bày trên hình 5. Kết quả cho thấy thứ tự ức chế của các mẫu amit thay đổi với độ phân cực η cao. Trong vùng η thấp (hình 6b và 7b) các mẫu A4, A5 vẫn là những chất ức chế mạnh hơn so với các mẫu khác, tương tự như phép đo E_{cor} , i_{cor} .

Với phân cực cao, hiệu quả ức chế của A4 và A5 đều giảm, trong khi của 6b tăng khá cao.

Điều đáng chú ý nhất là với các chất ức chế A4, A5 và 6b trong vùng lân cận E_{cor} hiệu suất ức chế lên đến trên 90%, nhưng lại giảm mạnh cùng với phân cực kể từ độ phân cực $\eta > 60$ mV.

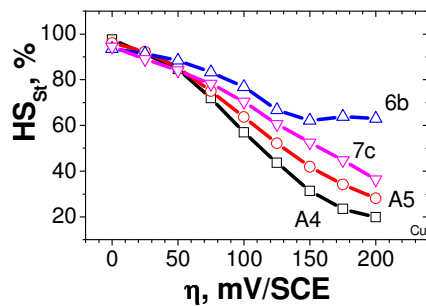
4. Đánh giá tương tác ức chế/kim loại

Các chất ức chế tương tác với bề mặt kim loại thường là hấp phụ, thông qua việc thay thế các phân tử nước trong lớp Helmholtz trên bề mặt kim loại [11] rồi hấp phụ lên các vị trí hoạt hóa. Trong trường hợp xảy ra ăn mòn đều, các vị

trí không được chất ức chế che phủ (blocked) sẽ bị ăn mòn [10]. Từ đó có thể tính được tỉ phần bề mặt bị che phủ θ bởi chất ức chế, dựa trên kết quả xác định dòng ăn mòn [10, 11]. Các chất ức chế amit thường hấp phụ lên bề mặt kim loại tuân theo qui luật cuat đường đẳng nhiệt Langmuir [10]:

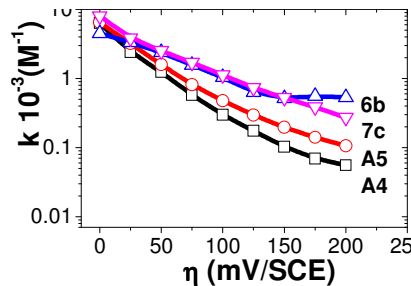
$$C/\theta = 1/k_{ads} + C \quad (2)$$

Trong đó C là nồng độ chất ức chế, k_{ads} là hệ số hấp phụ, một đại lượng nhiệt động học quan trọng đặc trưng cho tương tác (hấp phụ) của chất ức chế đối với bề mặt kim loại. Từ số liệu C và θ sẽ tính được k_{ads} (M^{-1}) thực nghiệm.



Hình 5: Hiệu suất ức chế HS phụ thuộc vào phân cực η

k_{ads} tính theo kết quả đo dòng ăn mòn cho thấy mẫu A5 có giá trị k_{ads} cao nhất, đạt $1629 M^{-1}$, gấp 4 lần so với A4 và 6b, gấp 8 lần so với 7c, có nghĩa phân tử ức chế A5 có liên kết bền hơn với bề mặt kim loại, do đó hiệu quả ức chế ăn mòn tốt hơn. Kết quả tính hệ số k_{ads} từ đo dòng phân cực theo phương pháp *step*, cho thấy k_{ads} của các mẫu phụ thuộc vào phân cực η (hình 6).



Hình 6: Sự phụ thuộc hệ số hấp phụ thực nghiệm vào phân cực η

Liên kết ức chế/kim loại của mẫu 6b và 7c tăng cao đáng kể so với các mẫu khác cùng với tăng phân cực η , thể hiện khả năng hấp phụ cao hơn. Mặc dù tại lân cận E_{cor} (η xấp xỉ bằng 0), mẫu A5 có hệ số k_{ads} rất cao tương đương với 7c, cao hơn cả mẫu 6b, nhưng lại suy giảm cùng với độ phân cực η .

Đối với mẫu 6b, mức độ phân cực càng cao, liên kết ức chế/kim loại càng mạnh, dẫn đến hiệu suất ức chế ăn mòn càng cao hơn so với các mẫu khác. Đường HS - η (hình 5) và k_{ads} - η (hình 6) đều có sự biến đổi hệ số góc của đường 6b với $\eta > 150$ mV, cho thấy khả năng biến đổi về bản chất tương tác ức chế/kim loại, bắt đầu từ giá trị phân cực này tương tác ức chế/kim loại chuyển sang dạng hóa học, thụ động hóa bề mặt mẫu đồng. Hiện tượng thụ động này phù hợp với tăng cao rõ rệt giá trị E_{cor} đo được.

Như vậy cơ chế tác động chủ yếu của các chất ức chế amit nêu trên là hấp phụ tạo barie che chắn (blocking) các trung tâm hoạt hóa trên bề mặt kim loại, hạn chế tác động của môi trường xâm thực. Riêng mẫu ức chế 6b có khả năng thụ động mẫu đồng, khả năng này xuất hiện rõ rệt hơn cùng với độ phân cực cao hơn 150mV.

IV - KẾT LUẬN

Phương pháp điện hóa: đo điện thế ăn mòn E_{cor} , đo dòng ăn mòn i_{cor} , đo phân cực step xác định hiệu ứng của phân cực đã được sử dụng để xác định hiệu quả ức chế ăn mòn mẫu đồng của bốn dẫn xuất amit (A4, A5, 6b, 7c) của axit béo tổng hợp bằng oxi hóa n-parafin đầu thô Việt Nam. Kết quả cho thấy trừ mẫu 7c, 3 mẫu amit còn lại đều có khả năng ức chế ăn mòn đồng ở các mức độ hiệu quả khác nhau.

Sử dụng đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir để khảo sát tương tác ức chế/kim loại cho thấy, các mẫu ức chế có hiệu suất bảo vệ cao đều có hệ số hấp phụ k_{ads} cao vượt trội so với các mẫu còn lại. Đặc biệt từ biến thiên của hiệu suất ức chế HS và hệ số hấp phụ k_{ads} cho thấy mẫu 6b có khả năng thụ động bề mặt mẫu đồng, làm tăng hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn rõ rệt.

Có thể sắp xếp mức độ ức chế ăn mòn theo thứ tự $A5 \geq A4 > 6b$, trong đó mẫu A5 có hiệu

suất ức chế cao nhất đạt đến trên 85%. Cả hai dẫn xuất A4 và A5 đều hấp phụ lên bề mặt điện cực đồng, tạo barie và cạnh tranh hạn chế tác động của ion xâm thực Cl⁻, làm tăng điện thế ăn mòn E_{cor}, và nhất là giảm đáng kể dòng ăn mòn đồng trong dung dịch muối. Tuy nhiên cả ba mẫu trên đây đều có hiện tượng suy giảm khả năng ức chế do hiệu ứng phân cực cao trên 60 mV. Ngược lại mẫu 6b và 7c đều có khả năng duy trì hiệu quả ức chế cao ở độ phân cực lớn, cho phép sử dụng trong điều kiện có ăn mòn tiếp xúc hay nồng độ làm tăng phân cực. Như vậy có thể sử dụng hỗn hợp ức chế A5+b6 để nâng cao hiệu quả bảo vệ trong thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Corrosion Handbook, John Wiley and Sons (2000).
2. Cơ sở kỹ thuật nhiệt đới - nhiều tác giả, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2001).
3. Đinh Văn Kha, Nguyễn Thế Nghiêm, Ngô Thị Thuận, Lê Xuân Quế. Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, Số 9 (69), 47 - 49 (2007).
4. Đinh Văn Kha, Nguyễn Thế Nghiêm, Ngô Thị Thuận, Lê Xuân Quế. Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, số 5, 624 - 627 (2007).
5. Đinh Văn Kha, Nguyễn Thế Nghiêm, Ngô Thị Thuận. Tạp chí Hóa học, T. 45, 73 (2007).
6. Đinh Văn Kha. Luận án Tiến sĩ (2009).
7. Đặng Như Tại, Nguyễn Văn Ngọc, Trần Thạch Văn, Nguyễn Đình Thành, Phạm Duy Nam, Lê Xuân Quế. Tạp chí Hoá Học, T. 38 (1), 48 - 52 (2000).
8. Phạm Văn Hoan, Chu Thị Hằng, Vũ Quốc Trung, Uông Văn Vỹ, Lê Xuân Quế. Tuyển tập công trình khoa học, Hội nghị toàn quốc lần 2 Ăn mòn và Bảo vệ kim loại với hội nhập kinh tế, Đà Nẵng, 4/2007, tr. 141-146
9. A. J. Bard, L. R. Falkner. Electrochemical methods fundamentals and applications, Second edition, printed in the United States of America (2001).
10. O. L. Riggs Jr, in: C. C. Nathan (Ed.). Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, TX (1973).
11. W. Durnie, R. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella. J. Electrochem. Soc., 46, 1751 (1999).