

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ỨC CHẾ CỦA MUỐI XÊRI ĐỐI VỚI QUÁ TRÌNH ĂN MÒN THÉP TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Bùi Thị Thanh Huyền, Hoàng Thị Bích Thủy, Phạm Ngọc Huệ

Trung tâm Nghiên cứu Ăn mòn và Bảo vệ kim loại, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đến Tòa soạn 10-12-2011

Abstract

This paper deals with the study of Ce^{3+} compound ($CeCl_3$) as a non-toxic alternative to chromate for inhibition of mild steel in neutral water environment. Corrosion rates of mild steel in water with various concentrations of Ce^{3+} were determined. Electrochemical and non-electrochemical techniques have been used, such as linear polarization, potentialdynamic, EIS, weight-loss-test. The optimal concentration of the Ce^{3+} inhibitor is 500 ppm.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Từ lâu, hợp chất cromat, nitrit đã được sử dụng làm chất ức chế ăn mòn cho nhiều kim loại và hợp kim trong môi trường nước. Song cromat và nitrit rất độc, là chất gây ung thư có hại cho sức khỏe con người và gây ô nhiễm môi trường. Xu hướng thế giới hiện nay là hạn chế và cấm sử dụng chúng, do đó việc tìm kiếm những chất ức chế khác có hiệu quả mà không gây độc hại là rất cần thiết. Đáp ứng các yêu cầu trên, các muối đất hiếm đang rất được quan tâm. Các nghiên cứu trước đã chỉ ra rằng, các muối đất hiếm có khả năng ức chế ăn mòn đối với nhiều kim loại và hợp kim trong môi trường nước [1 - 4]. Một số tác giả cho rằng quá trình ức chế xảy ra do sự hình thành của màng oxit hoặc hydroxit của kim loại đất hiếm.

Các công trình nghiên cứu về khả năng ức chế ăn mòn của các muối kim loại đất hiếm khác nhau như: lanthan, xêri, yttri đối với quá trình ăn mòn các kim loại như: nhôm, thép mạ kẽm, đồng,... trong môi trường nước chỉ ra rằng trong các muối đất hiếm thì muối của Ce^{3+} có tác dụng ức chế tốt hơn các muối đất hiếm khác [5, 6]. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu khả năng ức chế của $CeCl_3$ đối với quá trình ăn mòn thép trong môi trường nước trung tính.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Mẫu và dung dịch nghiên cứu

Điện cực được sử dụng là thép cacbon có thành phần: 99,36% Fe; 0,086%C; 0,0062%Si; 0,0125%S; 0,024%P; 0,386%Mn;.... Trước mỗi thí nghiệm, bề mặt điện cực được tẩy dầu mỡ, đánh sạch bằng giấy ráp từ thô đến tinh, rồi được rửa sạch bằng xà phòng, rửa nước, tráng nước cất và lau khô bằng giấy thấm cotton.

Dung dịch nghiên cứu là nước máy đang được sử dụng tại Trường Đại học Bách khoa Hà Nội có pH khoảng 7,5 và chứa khoảng 14 ppm Cl⁻. Muối $CeCl_3$ được thêm vào dung dịch với các nồng độ 100 ppm đến 1000 ppm. pH của các dung dịch có $CeCl_3$ được giữ cố định trong khoảng 5 - 6.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Để khảo sát tốc độ ăn mòn thép trong nước có và không có $CeCl_3$ chúng tôi đã sử dụng nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp trọng lượng, phương pháp điện hoá. Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng và áp suất thường.

*Phương pháp khối lượng

Mẫu thép có kích thước 50×70×0,5 (mm), diện tích làm việc là cả hai mặt điện cực. Mẫu được làm sạch bề mặt và ngâm trong nước máy không có và có muối $CeCl_3$. Sau thời gian ngâm mẫu 2 tuần mẫu thép được lấy ra và làm sạch trong dung dịch tẩy sản phẩm [7] rồi rửa sạch, sấy khô và cân.

*Phương pháp điện hoá

Mẫu thép diện tích bề mặt làm việc là 1 cm², phần không làm việc được bôi epoxy. Sau khoảng thời gian ngâm mẫu xác định, điện cực được đo điện hoá trên bộ máy đo ăn mòn CMS 100 (hãng Gamry của Mỹ) có nối ghép với máy tính để lưu dữ liệu, vẽ đồ thị và phân tích kết quả đo.

- Đường cong phân cực được đo bằng phương pháp thế động (potentiodynamic). Điện thế điện cực được quét từ -0,3V đến +0,5 V so với điện thế ăn mòn, tốc độ quét thế là 0,5 mV/s.

- Phổ tổng trở được đo với khoảng tần số 100 000 Hz - 0,001 Hz tại điện thế ăn mòn.

- Tốc độ ăn mòn tức thời được xác định bằng phương pháp phân cực tuyến tính với điện thế trong

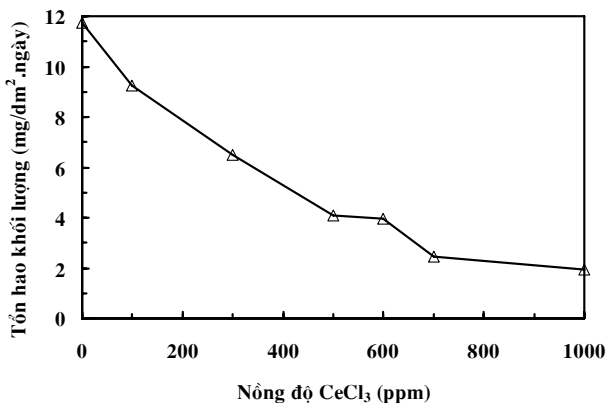
khoảng từ -10 mV đến +10 mV so với điện thế ăn mòn. Tốc độ quét là 0,125 mV/s.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát khả năng ức chế của $CeCl_3$ đối với thép trong môi trường nước máy

Để khảo sát khả năng ức chế của muối $CeCl_3$ đối với thép trong môi trường nước, chúng tôi đã xác định tổn hao khối lượng của điện cực thép trong các dung dịch khi không có và khi có mặt $CeCl_3$ và kết quả được đưa ra trên hình 1.

Từ hình 1 thấy rằng, mẫu thép trong dung dịch nước máy không chứa $CeCl_3$ có tổn hao khối lượng lớn nhất là 11,748 mg/dm².ngày. Khi trong dung dịch có thêm 100 ppm $CeCl_3$ thì tổn hao khối lượng của mẫu thép giảm xuống nhiều, chỉ còn 9,23 mg/dm².ngày. Tiếp tục tăng nồng độ $CeCl_3$ trong dung dịch từ 100 ppm đến 500 ppm tốc độ ăn mòn của mẫu thép giảm mạnh. Tổn hao khối lượng của mẫu thép trong dung dịch có 500 ppm $CeCl_3$ chỉ còn 4,066 mg/dm².ngày. Sau đó, tăng tiếp nồng độ $CeCl_3$ trong nước máy lên đến 1000 ppm thì tốc độ ăn mòn của mẫu thép vẫn giảm nhưng lượng giảm ít. Tổn hao khối lượng của mẫu thép trong dung dịch nước máy có 1000 ppm $CeCl_3$ là 1,942 mg/dm².ngày. Như vậy, $CeCl_3$ đã có tác dụng ức chế đối với thép trong dung dịch nước.

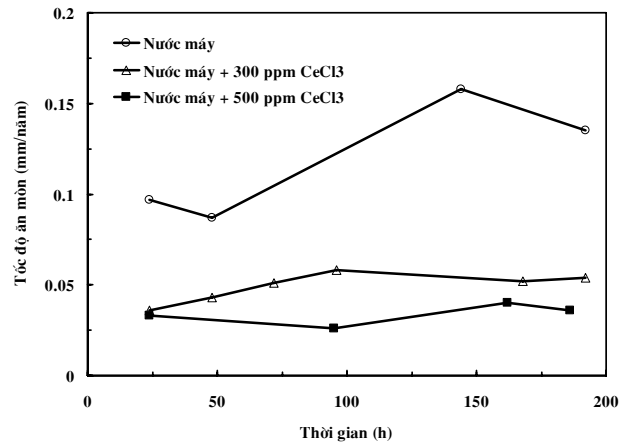


Hình 1: Tổn hao khối lượng của điện cực thép trong dung dịch nước máy theo nồng độ $CeCl_3$

Song song với việc xác định tốc độ ăn mòn bằng phương pháp khối lượng, chúng tôi đã đo tốc độ ăn mòn tức thời của điện cực thép trong dung dịch nước máy khi không có và khi có mặt $CeCl_3$ bằng phương pháp phân cực tuyến tính. Kết quả đo tốc độ ăn mòn tức thời của điện cực thép ở các thời điểm khác nhau kể từ khi ngâm mẫu được đưa ra trên hình 2.

Hình 2 cho thấy, tốc độ ăn mòn của điện cực thép trong dung dịch nước máy không có $CeCl_3$ thay đổi nhiều và tăng dần trong khoảng 150 giờ kể từ khi ngâm mẫu, sau thời gian đó tốc độ ăn mòn gần như không thay đổi nữa. Theo chúng tôi quan sát thì sau

khoảng 150 giờ lớp sản phẩm ăn mòn đã phủ kín bề mặt mẫu và có thể vì vậy mà độ hoà tan anot của điện cực sắt trở nên ổn định. Giá trị tốc độ ăn mòn lớn nhất của điện cực thép trong dung dịch này là 0,16 mm/năm.



Hình 2: Sự phụ thuộc theo thời gian của tốc độ ăn mòn thép trong nước máy với các nồng độ $CeCl_3$ khác nhau

Khi trong dung dịch có mặt $CeCl_3$ thì tốc độ ăn mòn thép ít thay đổi theo thời gian. Khi tăng dần nồng độ $CeCl_3$ trong dung dịch nước máy thì tốc độ ăn mòn giảm dần và tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch có 500 ppm $CeCl_3$ chỉ còn 0,03 mm/năm.

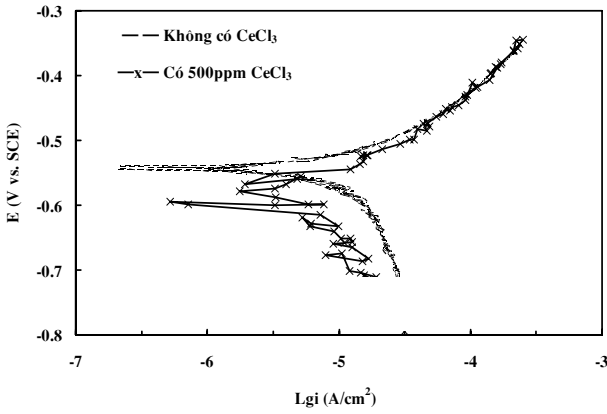
Qua các kết quả khảo sát trên, cho thấy muối $CeCl_3$ đã có tác dụng ức chế đối với điện cực thép trong dung dịch nước máy và nồng độ ức chế có hiệu quả là 500 ppm $CeCl_3$.

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ $CeCl_3$ đến đường cong phân cực của thép trong môi trường nước

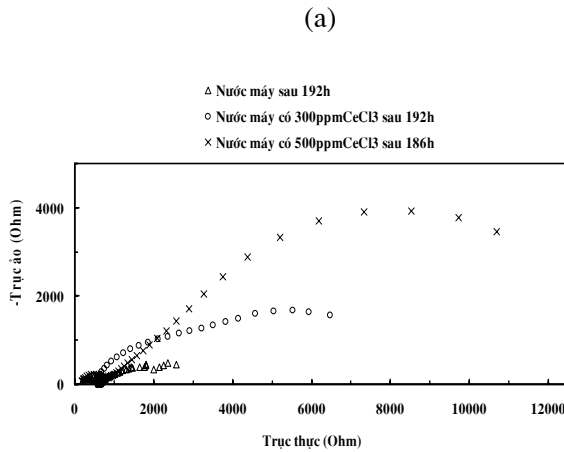
Để nghiên cứu ảnh hưởng nồng độ $CeCl_3$ đến đường cong phân cực của thép trong nước, chúng tôi đã khảo sát đường cong phân cực của thép trong các dung dịch có và không có $CeCl_3$. Theo B. R. W. Hilton thì việc thêm $CeCl_3$ sẽ ảnh hưởng đến độ dẫn của dung dịch và vì vậy sẽ ảnh hưởng đến đường cong phân cực [5].

Để loại bỏ ảnh hưởng của độ dẫn đến đường cong phân cực, chúng tôi thêm vào nước máy một lượng nhỏ Cl^- (0,1%). Các mẫu điện cực sau khi chuẩn bị xong được ngâm vào dung dịch và sau thời gian ngâm mẫu 1 giờ, tiến hành đo đường cong phân cực. Kết quả đo được thể hiện trên hình 3.

Ta thấy, khi thêm $CeCl_3$ thì điện thế ăn mòn dịch chuyển về phía âm hơn (từ -539 mV đến -595 mV), nhánh anot hầu như không thay đổi còn nhánh catot có thay đổi, dịch chuyển về bên trái. Điều đó có thể là do sự có mặt của hợp chất (như các oxit và hydroxit của Ce^{3+} và Ce^{4+}) có trên kim loại đã làm giảm sự khuếch tán O_2 - chất khử phân cực catot, vì



Hình 3: Đường cong phân cực của thép trong nước máy có 0,1% Cl⁻ khi không có và khi có CeCl₃

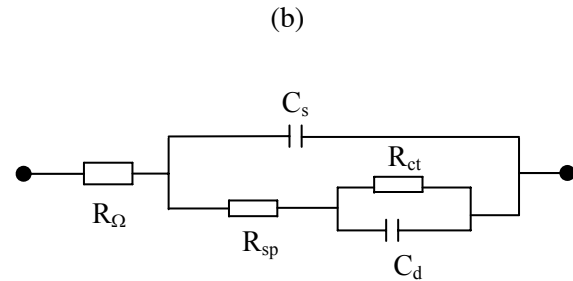


vậy làm giảm tốc độ quá trình catot [4]. Qua đó cho thấy CeCl₃ có tác dụng ức chế catốt lên quá trình ăn mòn thép trong dung dịch nước máy. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của một số tác giả khác.

3.3. Nghiên cứu quá trình ức chế của CeCl₃ bằng phương pháp tổng trở

Để hiểu rõ hơn về ảnh hưởng của CeCl₃ đối với quá trình ăn mòn thép trong môi trường nước, chúng tôi đã đo phổ tổng trở của thép trong các dung dịch có nồng độ CeCl₃ khác nhau.

Trên hình 4 là phổ Nyquist (a) và sơ đồ tương đương (b) của điện cực thép trong dung dịch nước khi không có và khi có CeCl₃ sau thời gian ngâm mẫu 8 ngày.



R_Ω là điện trở của dung dịch
 R_{sp}, C_{sp} theo thứ tự là điện trở và điện dung của màng sản phẩm
 R_{ct}, C_d theo thứ tự là điện trở chuyển điện tích và điện dung lớp kép.

Hình 4: Phổ Nyquist và sơ đồ tương đương của điện cực thép trong nước máy có CeCl₃ ở các nồng độ khác nhau

Các phổ Nyquist trên đồ thị hình 4a có điểm chung là đều có hai cung tròn, cung đầu bé cắt trục thực tại một điểm, còn cung sau lớn hơn. Quá trình ăn mòn của thép ở đây có thể được mô tả theo sơ đồ tương đương như trên hình 4b: cung đầu ứng với màng sản phẩm trên điện cực (lớp sản phẩm có thể quan sát bằng mắt thường), cung thứ hai ứng với quá trình chuyển điện tích.

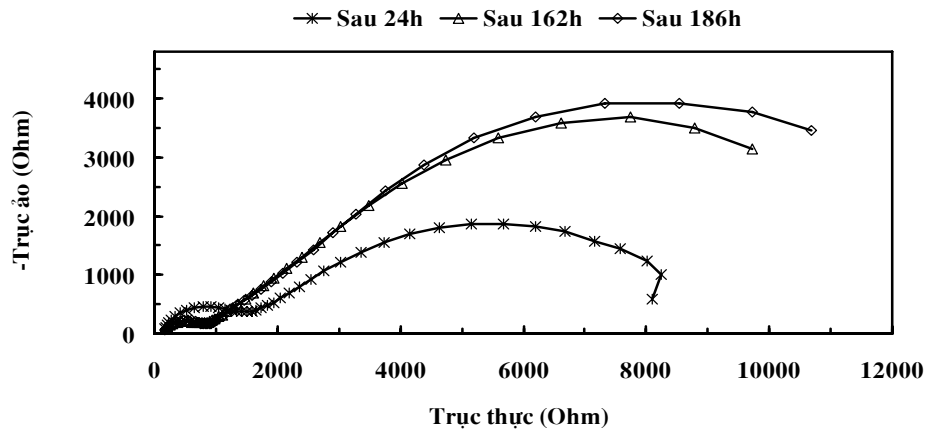
Qua đồ thị cho thấy, cung chuyển điện tích trên đường Nyquist của điện cực thép trong dung dịch nước không có CeCl₃ rất nhỏ. Khi có CeCl₃ cung chuyển điện tích lớn hơn nhiều và độ lớn của cung tăng dần khi tăng nồng độ CeCl₃ hay nói cách khác điện trở chuyển điện tích cũng tăng theo nồng độ CeCl₃ thêm vào dung dịch. Điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu về tốc độ ăn mòn theo các phương pháp khác ở phần 1.

Để hiểu rõ hơn về quá trình ức chế của CeCl₃, chúng tôi đã đo tổng trở của điện cực thép trong dung dịch nước có 500ppm CeCl₃ ở các thời điểm

khác nhau.

Hình 5 là phổ Nyquist của thép trong nước có 500 ppm CeCl₃ theo thời gian, cho thấy: cung chuyển điện tích lớn dần theo thời gian ngâm mẫu, tức là tốc độ ăn mòn của điện cực thép trong dung dịch nước máy đã giảm dần khi tăng thời gian ngâm mẫu. Sau 162 giờ thì cung này lớn hơn rất nhiều so với lúc ở 24 giờ. Tuy nhiên, sau thời gian đó thì độ lớn của hai cung không thay đổi nhiều hay nói cách khác là tốc độ ăn mòn điện cực thép đi vào ổn định kể từ sau 1 tuần ngâm mẫu. Cung đầu của phổ Nyquist sau 24 giờ lớn nhất, sau đó nhỏ dần. Chúng tôi chưa rõ nguyên nhân song có thể là do ở các thời điểm sau đó thì màng sản phẩm trên bề mặt điện cực đã dày và bong khỏi bề mặt nên điện trở của màng sản phẩm mới giảm.

Như vậy, ở nồng độ 500 ppm thì muối CeCl₃ có tác dụng ức chế tốt đối với điện cực thép trong môi trường nước máy và tác dụng ức chế ổn định sau khoảng 1 tuần ngâm mẫu.



Hình 5: Phổ Nyquist của thép trong nước máy có 500 ppm CeCl_3 theo thời gian

4. KẾT LUẬN

1. Muối CeCl_3 có tác dụng ức chế đối với điện cực thép trong môi trường nước máy. Nồng độ muối CeCl_3 có tác dụng ức chế hiệu quả đối với thép trong nước máy là 500 ppm.

2. Muối CeCl_3 hoạt động như là chất ức chế catốt đối với quá trình ăn mòn thép trong môi trường nước: nó ảnh hưởng đến phân cực catốt đồng thời làm dịch chuyển điện thế ăn mòn của điện cực về phía âm hơn.

3. Phép đo tổng trở cho thấy CeCl_3 ảnh hưởng chủ yếu đến giai đoạn chuyển điện tích. Quá trình điện cực trở nên ổn định kể từ sau khi ngâm mẫu 1 tuần.

Lời cảm ơn: Công trình được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài B2008-01-171. Các tác giả chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. A. Arenas, M. Bethencourt, F. J. Botana, J. Damborenea, M. Marcos. Corrosion Science, Vol. 43, 157 - 170 (2001).
2. A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos. Journal of Alloys and Compounds, 855 - 858 (2001).
3. M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos and M. A. Rodriguez-Chacon. Corrosion Science, Vol. 40, 1803 - 1819 (1998).
4. B. Davo, J. J. Damborenea. Electrochimica Acta 49, 4957 - 4965 (2004).
5. P. K. Lai and B. R. W. Hinton. The corrosion inhibition of mild steel with cerium chloride. 13th International Corrosion Congress, 1991.
6. M. A. Arenas, A. Conde and J. J. de Damborenea. Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate. Corrosion Science, Vol. 44, 511 - 520 (2002).
7. ISO DIS 8407. Corrosion of metals and alloys - Removal of corrosion products from corrosion test specimens.