

ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ ANION ĐẾN KHẢ NĂNG BẢO VỆ CHỐNG ẪN MÒN CỦA MÀNG POLYPYROL TỔNG HỢP ĐIỆN HÓA TRONG DUNG DỊCH TETRAOXALAT

Đỗ Xuân Giang¹, Nguyễn Thị Lê Hiền²

¹Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

²Trung tâm Ứng dụng và Chuyển giao Công nghệ - Viện Dầu khí Việt Nam

Đến Tòa soạn 12-10-2010

Abstract

Polypyrrole (Ppy) films containing large anions have been studied as protective coating for carbon steel. In this work, the large ions such as anions surfactants (dodecylsulfate, dodecyl benzene sulfonate), polyanions (polystyrenesulfonate) and anions inhibitors (amino tris-metylenphosphonic acid) have been added in Ppy synthesis solution containing 0.05 M potassium tetraoxalate and 0.1 M pyrrole. The influence of their nature and concentration on Ppy synthesis process, electrochemical behaviors and protection time by the films obtained have been also investigated in detail.

1. MỞ ĐẦU

Polyme dẫn nói chung và polypyrrol nói riêng là vật liệu tiên tiến có nhiều tính năng quang - hoá - lý vượt trội và khả năng ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau, đặc biệt trong ức chế chống ăn mòn kim loại. Các nghiên cứu trước đây của chúng tôi đã chỉ ra rằng màng Ppy đồng nhất, độ bám dính cao, bền ăn mòn được tổng hợp trực tiếp trên bề mặt sắt, thép bằng phương pháp điện hóa trong dung dịch tetraoxalat (PTO). Nghiên cứu cơ chế bảo vệ sắt, thép trong dung dịch NaCl 3% bằng phương pháp tổng trở điện hoá đã cho thấy màng Ppy/oxalat có khả năng bảo vệ chống ăn mòn theo cơ chế anốt galvanic, nghĩa là cung cấp điện tích dương và giữ cho kim loại luôn ở trạng thái thụ động. Theo thời gian, các ion clorua trong môi trường xâm thực khuếch tán đến bề mặt kim loại gây ăn mòn điểm, màng polyme dẫn bị khử đồng thời giải phóng các ion đối oxalat. Các ion oxalat này tạo muối không tan với ion Fe(II) tại các vị trí bị ăn mòn, tái tạo lại trạng thái thụ động của sắt thép (đặc tính tự sửa chữa). Khi các ion đối oxalat trong màng cạn kiệt hoặc nồng độ ion clorua trên bề mặt kim loại quá lớn, màng polyme dẫn không thể giữ cho kim loại ở trạng thái thụ động, lúc này màng đóng vai trò như một lớp phủ che chắn, tuy nhiên khả năng bảo vệ của giai đoạn che chắn này không cao [1]. Để hạn chế các ion clorua xâm thực, nâng cao hiệu quả bảo vệ của lớp phủ lót Ppy tổng hợp điện hóa, thay đổi ion đối trong Ppy là một trong các hướng được quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trong và ngoài nước [2 - 8]. Hai loại ion đối đã được tập chung nghiên cứu (i) sử dụng các ion đối có kích thước lớn nhằm hạn chế sự trao đổi và khuếch

tán các ion clorua (tác nhân chính gây ăn mòn) và (ii) sử dụng ion đối có khả năng ức chế ăn mòn nhằm tăng khả năng tự sửa chữa của Ppy theo cơ chế nhả ức chế và thụ động bề mặt kim loại tại các vị trí bị ăn mòn sẽ được giới thiệu trong khuôn khổ bài báo này.

2. ĐIỀU KIỆN THỰC NGHIỆM

Màng Ppy dẫn được tổng hợp trong dung dịch PTO 0,05 M, pyrrol 0,1 M và có mặt các ion đối như dodecyl sulfat (DS), dodecylbenzen sulfonic axit (DBSA), polystyrenesulfonic axit (PSS), amino trimetyl phosphonic axit (ATMP) ở các nồng độ khác nhau trên nền thép cacbon thấp bằng phương pháp dòng áp đặt, tại mật độ dòng 1 mA/cm².

Nghiên cứu đặc tính điện hóa trong dung dịch tạo màng, theo dõi điện thế mạch hở theo thời gian, phân cực vòng đa chu kỳ trong dung dịch NaCl 3% cho phép nghiên cứu quá trình tổng hợp màng Ppy, khả năng bảo vệ chống ăn mòn và đặc tính của màng tạo thành. Hình thái học của màng Ppy được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM).

Các phép đo điện hóa được tiến hành trong bình điện hóa hệ ba điện cực: Điện cực làm việc là thép cacbon thấp có hoặc không có màng polyme dẫn với diện tích làm việc 1,77 cm²; điện cực đối là platin và điện cực so sánh là calomel bão hòa KCl (SCE), trên hệ thiết bị điện hóa của Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc tính điện hóa của thép cacbon thấp trong dung dịch tạo màng

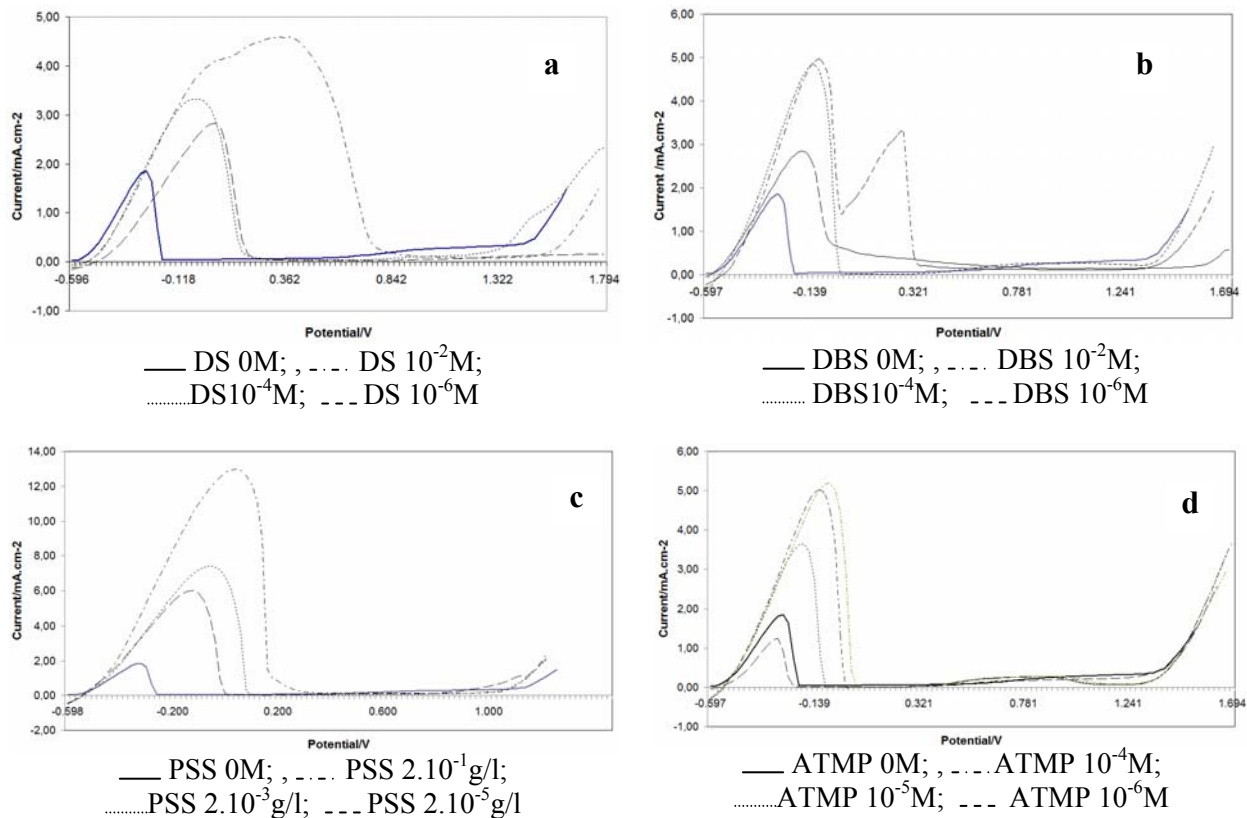
Ppy rất dễ dàng tổng hợp trên bề mặt kim loại trơ (Pt, Au, C) nhưng lại khó xảy ra trên các kim loại có khả năng oxy hóa như sắt, thép do quá trình polyme hóa điện hóa là quá trình oxy hóa monome tạo polyme xảy ra trên điện cực anốt, kim loại hòa tan mạnh ở điện thế tạo màng (0,55 - 0,6 V/SCE). Do đó để tạo được màng Ppy trực tiếp trên bề mặt thép, dung dịch tạo màng phải có khả năng thụ động bề mặt kim loại trước khi quá trình polyme hóa xảy ra.

Hình 1 biểu diễn đường cong phân cực anốt của thép trong dung dịch PTO được bổ sung các ion DS, BDSA, PSS và ATMP ở các nồng độ khác nhau.

Trong dung dịch PTO, thép thụ động ở điện thế rất âm là do sự hình thành muối FeC_2O_4 không tan lắng đọng trên bề mặt thép, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tổng hợp điện hóa tạo màng Ppy sau này [1].

Các ion hoạt động bề mặt như DS, BDSA và polyanion như PSS đều là các hợp chất có kích thước lớn, có khả năng hấp phụ và che phủ bề mặt kim loại, ngăn cản sự khuếch tán ion oxalate, cản trở quá trình tạo màng thụ động trên nền thép, do đó điện thế thụ động của thép tăng dần khi nồng độ các ion này tăng lên.

Riêng trường hợp ATMP, ion này được biết đến như là một chất ức chế ăn mòn. Ở nồng độ nhỏ (10^{-6} M), ion ATMP có khả năng hấp phụ lên các tâm hoạt động trên bề mặt kim loại, ngăn cản quá trình ăn mòn xảy ra, do đó thép thụ động nhanh hơn tương ứng với điện thế thụ động giảm. Tuy nhiên khi nồng độ đủ lớn, ATMP tạo phức với ion Fe^{2+} làm chậm quá trình tạo muối oxalat sắt, dẫn đến tăng điện thế thụ động của thép.



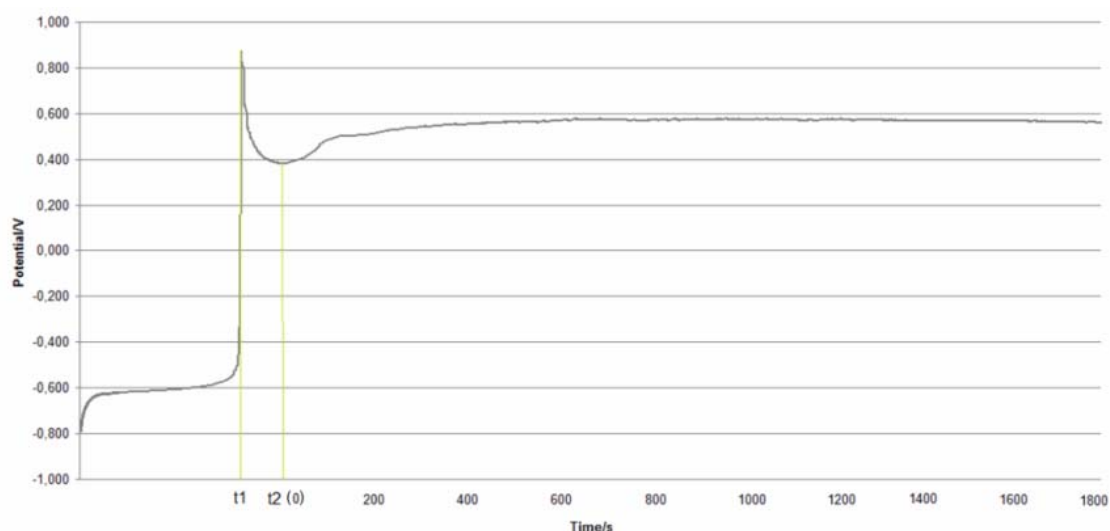
Hình 1: Đường cong phân cực anốt của thép trong dung dịch PTO 0,05 M có mặt các ion DS (a), BDSA (b), PSS (c) và ATMP (d), với tốc độ quét thế 5 mv/s

3.2. Tổng hợp điện hóa tạo màng Ppy

Tổng hợp màng Ppy được tiến hành trong dung dịch PTO và Ppy chứa các ion DS, BDSA, PSS và ATMP bằng phương pháp dòng áp đặt tại 1 mA/cm². Hình 2 giới thiệu dạng đường biểu diễn sự biến thiên điện thế tổng hợp theo thời gian trong quá trình tạo màng.

Tại thời điểm đầu, điện thế điện cực ổn định tại giá trị rất âm (-0,6 V/SCE) tương ứng với điện thế

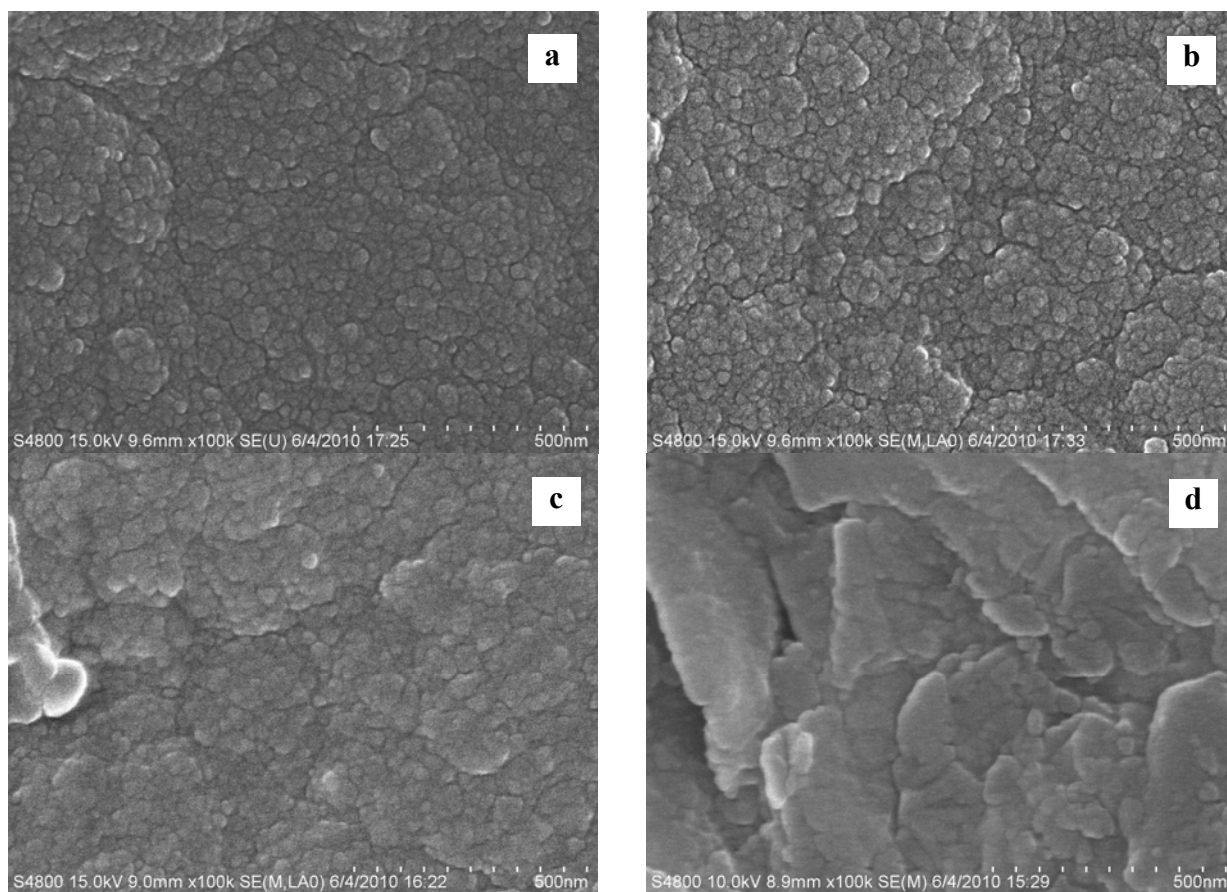
hoà tan kim loại. Khi nồng độ ion Fe^{2+} đủ lớn (thời điểm t_1), kết tủa FeC_2O_2 hình thành trên bề mặt toàn bộ bề mặt kim loại, dẫn đến điện thế điện cực tăng đột ngột kéo theo sự hình thành màng thụ động bền che phủ toàn bộ bề mặt kim loại. Quá trình polyme hoá pyrrol xảy ra trên màng thụ động tương ứng với điện thế ổn định khoảng 0,55 - 0,6 V/SCE trong 2000 giây, tương ứng với điện lượng 2 C/cm². Màng sau khi tổng hợp có chiều dày khoảng 4 μ m được xác định bằng SEM tại thiết diện ngang của màng.



Hình 2: Biến thiên điện thế theo thời gian trong quá trình tạo màng tại mật độ dòng 1 mA/cm^2 trong dung dịch PTO 0,05 M chứa pyrole 0,1 M

3.3. Đặc tính của màng Ppy

3.3.1. Hình thái học bề mặt của màng Ppy



Hình 3: Hình thái học bề mặt của các màng Ppy tổng hợp trong dung dịch PTO chứa DS (a), BDSA (b), ATMP (c) và PSS (d) được quan sát bằng SEM

Sau khi tổng hợp, màng Ppy tạo thành có bề mặt bằng phẳng, mịn và có màu đen xám. Sự có mặt của các anion khác nhau đã làm thay đổi tính chất bề mặt

của màng Ppy tạo thành: Nếu chỉ tổng hợp màng trong dung dịch PTO 0,05 M, ta thu được màng có màu đen xám, kết tủa mịn, không bóng. Nếu dung

dịch có thêm thành phần của DS^- hay ATMP, ta thu được màng có độ bóng khá cao, màu đen sẫm. Dung dịch DBS^- cho độ bóng kém hơn, còn nếu tổng hợp trong dung dịch chứa PSS, lớp kết tủa có dạng màu đen, mờ, không bóng.

Hình thái học bề mặt của các màng Ppy được quan sát bằng SEM (hình 3) đã chỉ ra rằng các màng Ppy có mặt các ion DS^- , $DBSA^-$, $ATMP^-$ đều có cấu trúc súp lơ – cấu trúc điển hình của Ppy [1, 8]. Riêng trường hợp PSS là một polyanion có kích thước rất lớn, hấp phụ che phủ bề mặt kim loại, do đó Ppy hình thành trong quá trình tổng hợp điện hoá liên kết với các đầu tích điện âm của PSS tạo lớp phủ có dạng hình phiến đan xen nhau, cấu trúc khác hẳn với cấu trúc điển hình của Ppy.

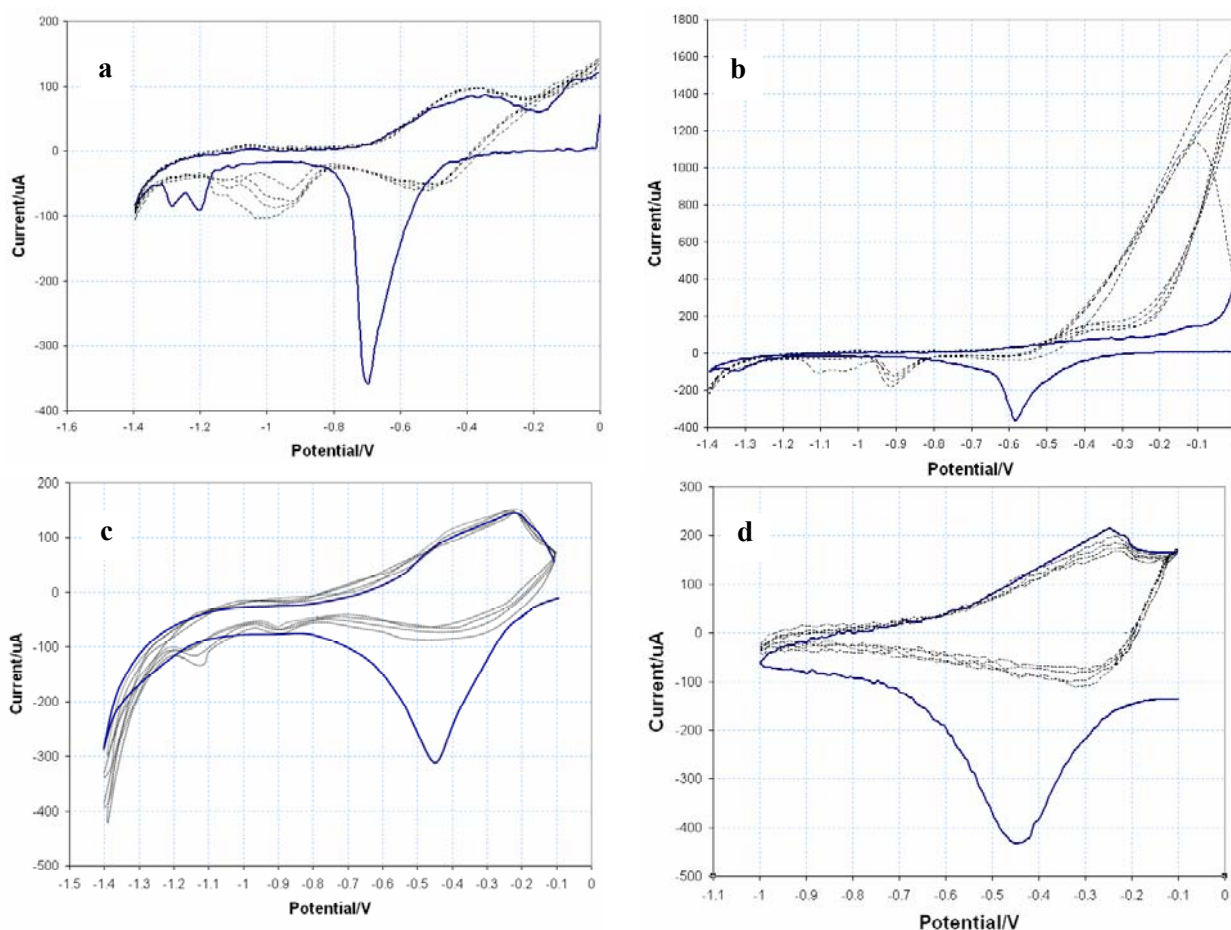
3.3.2. Độ bám dính của lớp phủ

Độ bám dính của tất cả các màng Ppy tổng hợp điện hoá trong dung dịch PTO có mặt các ion đối khác nhau được xác định bằng phương pháp kẻ vạch đều cho kết quả rất tốt, tương ứng với mức 5B theo tiêu chuẩn ASTM D3359, hứa hẹn khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho kim loại.

3.3.3. Đặc tính oxi – hóa khử của màng Ppy

Khả năng oxi hóa khử của màng Ppy/oxalat có mặt thêm các ion đối khác nhau đã được khảo sát bằng phương pháp quét thế vòng như được thể hiện trên hình 4.

Đường cong quét thế vòng của màng Ppy chứa các ion khác nhau đều có một đặc điểm chung: Ở nửa chu kỳ quét thế đầu tiên xuất hiện một pic catốt có cường độ lớn tương ứng với quá trình khử oxi hấp phụ trong Ppy, mà các chu kỳ quét thế tiếp theo không có. Ở các chu kỳ quét thế, màng Ppy đều xuất hiện cặp pic oxi hoá - khử của Ppy tương ứng với quá trình đi vào và đi ra của anion clorua trong màng Ppy, trong khoảng điện thế $-0,5 \div -0,2$ V/SCE, để đảm bảo sự cân bằng điện tích trong màng. Tuy nhiên đối với màng Ppy có mặt DS^- , $BDSA^-$ và PSS còn xuất hiện thêm các pic khử catốt có cường độ nhỏ ở khoảng điện thế âm hơn, có khả năng tương ứng với sự nhả chậm của các ion kích thước lớn này. Riêng màng Ppy chứa chất ức chế ăn mòn ATMP không xuất hiện các pic này có thể được giải thích là do sự tạo phức bền của ATMP với sắt tại giao diện kim loại/polyme dẫn làm hạn chế sự giải phóng các ion ATMP tự do.

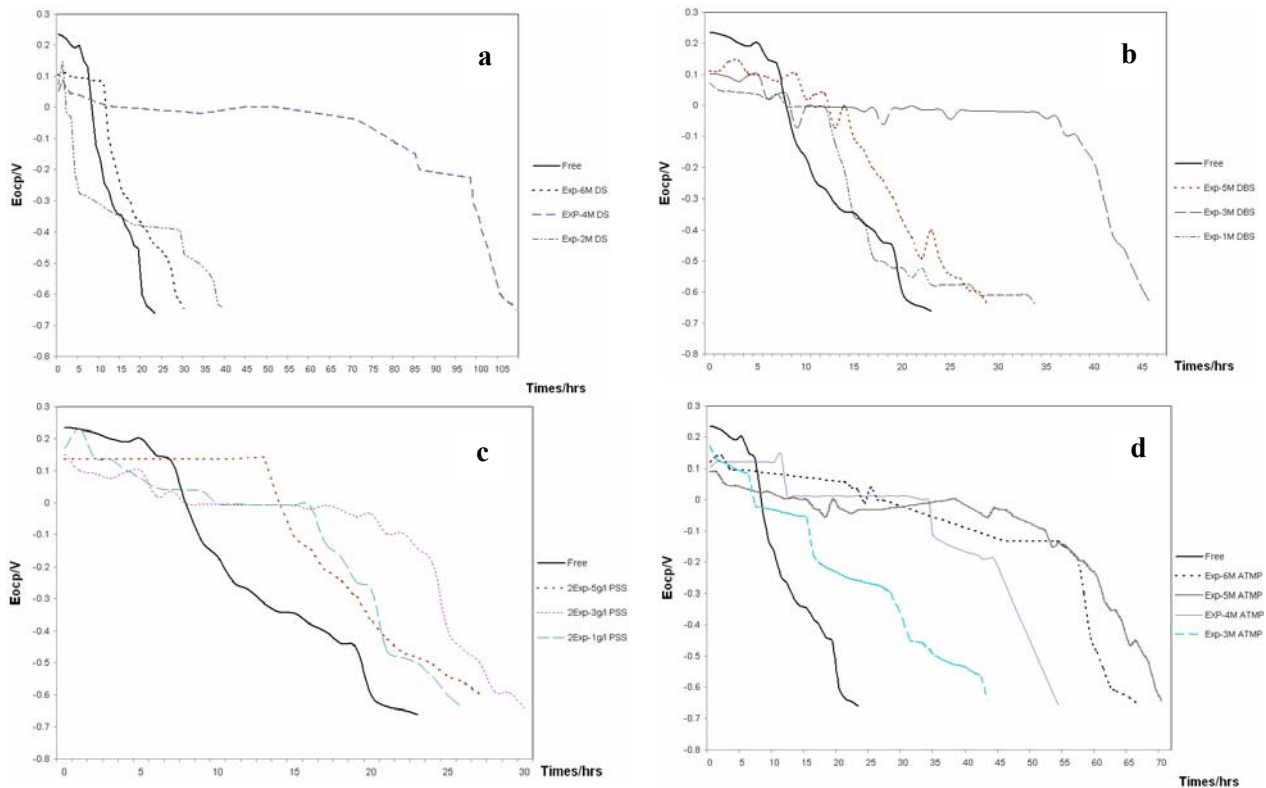


Hình 4: Đường cong quét thế vòng trong NaCl 3% của màng Ppy tổng hợp trong dung dịch PTO 0,05 M, pyrol 0,1 M chứa DS^- 10^{-4} (a), $BDSA^-$ 10^{-3} (b), PSS 2.10^{-3} g/l (c) và ATMP 10^{-5} M (d), với tốc độ quét thế 5 mv/s

3.4. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng Ppy

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại của các màng Ppy chứa các ion đối khác nhau với các các

nồng độ khác nhau trong dung dịch tạo màng được đánh giá bằng cách theo dõi điện thế mạch hở theo thời gian trong dung dịch NaCl 3% như được biểu diễn trên hình 5.



Hình 5: Sự biến thiên điện thế mạch hở theo thời gian trong dung dịch NaCl 3% của màng Ppy tổng hợp trong PTO chứa DS (a), BDSA (b), PSS (c) và ATMP (d)

Nhìn chung, điện thế mạch hở của màng Ppy đều dương hơn nhiều so với điện thế ăn mòn của sắt thép, chứng tỏ lớp phủ có khả năng bảo vệ chống ăn mòn theo cơ chế anốt. Thời gian chống ăn mòn được tính từ khi ngâm mẫu Ppy trong NaCl đến khi điện thế suy giảm đến điện thế ăn mòn của kim loại ($\sim -0,6$ V/SCE). Sự có mặt của các ion đối như DS, BDSA, PSS và ATMP đã làm tăng đáng kể khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại. Thời gian bảo vệ chống ăn mòn tăng theo nồng độ các ion đối này trong dung dịch tạo màng. Tuy nhiên ở nồng độ cao, các ion này lại ảnh hưởng đáng kể đến quá trình thụ động kim loại và tổng hợp màng Ppy, do đó thời gian bảo vệ chống ăn mòn lại giảm.

Trong dung dịch tạo màng, nồng độ DS 10^{-4} M, BDSA 10^{-3} M, PSS 2×10^{-3} M và ATMP 10^{-5} M là nồng độ tối ưu cho khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao nhất. So sánh hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn của các ion đối khác nhau tại nồng độ tối ưu cho thấy DS cho khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao hơn cả, sau đó đến ATMP và BDSA, PSS. Với nồng độ rất nhỏ 10^{-4} M, 10^{-5} M trong dung dịch tạo màng, sự có mặt của DS và ATMP đã làm tăng đáng kể (từ 3 đến 4 lần) thời gian bảo vệ chống ăn mòn sắt thép so với

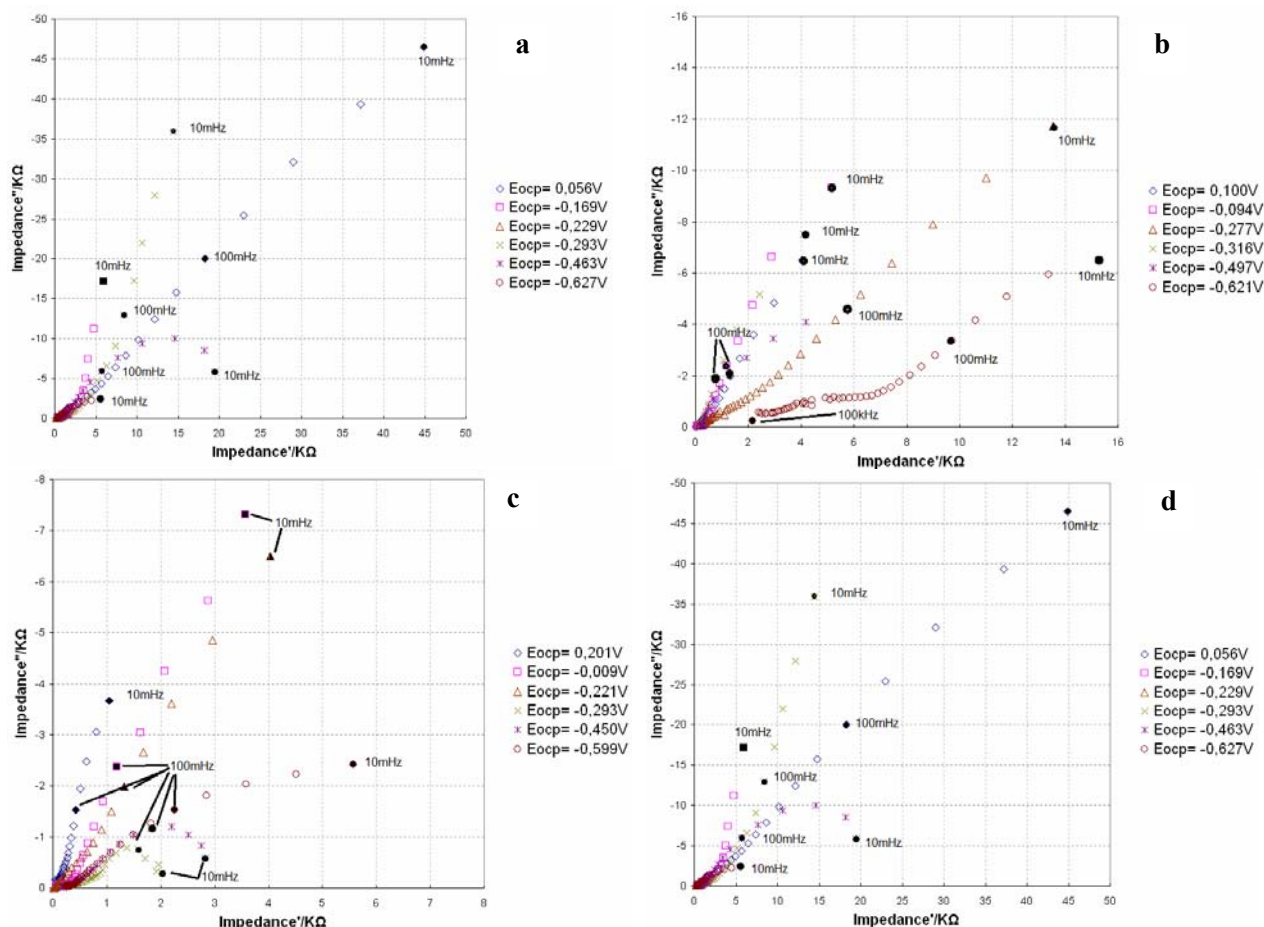
màng không chứa các ion này. Màng Ppy chứa DS có thời gian bảo vệ 110 giờ và Ppy chứa ATMP bảo vệ cho kim loại 70 giờ trong dung dịch NaCl 3%, trong khi đó màng Ppy không chứa các ion này chỉ bảo vệ được kim loại trong thời gian 25 giờ.

Nhằm hiểu rõ cơ chế bảo vệ chống ăn mòn của màng Ppy cũng như quá trình vận chuyển điện tích qua màng, tổng trở điện hóa của màng Ppy có mặt các ion đối khác nhau trong dung dịch NaCl 3%, tại điện thế mạch hở (tương ứng với thời gian ngâm mẫu khác nhau) đã được thực hiện (hình 6).

Ở điện thế mạch hở ban đầu, nhìn chung đồ thị phổ tổng trở bao gồm một bán cung nhỏ ít nhiều xác định ở tần số cao tương ứng với điện trở của màng dẫn điện, tiếp theo là một đường thẳng có độ dốc xấp xỉ 45° đặc trưng cho quá trình khuếch tán các ion Cl⁻ qua màng đến bề mặt kim loại. Do màng Ppy còn kín khí nên chưa có phản ứng chuyển điện tích xảy ra trên bề mặt kim loại. Quá trình bão hòa điện tích đóng vai trò chủ đạo ở mức điện thế này.

Theo thời gian, có sự xâm nhập của ion Cl⁻ vào sâu hơn trong lớp màng Ppy, cùng với sự tương tác của ion đối, Ppy bị khử làm tăng ít nhiều bán cung ở tần số cao. Bên cạnh đó độ dẫn ion của Ppy tăng lên

đến tổng trở giảm xuống rõ rệt.



Hình 6: Giản đồ Nyquist của các màng Ppy tổng hợp trong dung dịch PTO 0,05M, pyrol 0,1 M chứa DS 10^{-4} (a), BDSA 10^{-3} (b), PSS $2 \cdot 10^{-3}$ g/l (c) và ATMP 10^{-5} M (d) thực hiện trong dung dịch NaCl 3% trong khoảng tần số 100 kHz – 10 mHz

Khi điện thế giảm hơn nữa, các đường phổ tổng trở ở tần số thấp có xu hướng chuyển thành các bán cung lớn. Bán cung này tương ứng với phản ứng khử oxi hoà tan trong dung dịch. Bán cung lớn thể hiện tốc độ phản ứng rất chậm. Phản ứng của oxi hòa tan tuy chậm nhưng là nguyên nhân tạo gỉ hydroxit, làm giảm bám dính giữa màng Ppy và bề mặt kim loại. Khi điện thế giảm đến điện thế ăn mòn của kim loại (~ -600 mV/SCE), màng Ppy ở trạng thái khử, kém dẫn điện nên bảo vệ kim loại theo cơ chế che chắn.

Nhìn chung, tại các thời điểm thử nghiệm khác nhau (tương ứng với điện thế mạch hở giảm dần từ 0,2 V đến điện thế ăn mòn của kim loại -0,6 V), màng Ppy tổng hợp trong dung dịch chứa DS và ATMP luôn cho giá trị cao hơn so với màng tổng hợp trong DBS và PSS, chứng tỏ khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao hơn.

4. KẾT LUẬN

Các chất hoạt động bề mặt như DS, BDSA, poly anion kích thước lớn PSS và chất ức chế ăn mòn

ATMP được đưa thêm vào trong màng Ppy/oxalat trong quá trình tổng hợp điện hoá, đóng vai trò như ion đối bổ xung đã làm tăng đáng kể khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho sắt thép. Các màng Ppy tạo thành đều đồng nhất và có độ bám dính cao. Ion DS và ATMP cho khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao hơn cả, chỉ với nồng độ rất nhỏ $10^{-4} - 10^{-5}$ M, sự có mặt của các ion này đã làm tăng 3 đến 4 lần khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng Ppy tổng hợp trong dung dịch PTO vắng mặt các ion này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. Nguyen Thi Le, B. Garcia, C. Deslouis, Q. Le Xuan. *Electrochim. Acta*, 46, 4259 (2001).
2. D. E. Tallman, Y. Pae, G.P. Bierwagen, *Corrosion, NACE Int.*, 55 (8), 779 (1999).
3. D. E. Tallman, Y. Pae, G.P. Bierwagen, *Corrosion, NACE Int.*, 56 (4), 401 (2000).
4. M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, S. Joiret, N. N. Dinh, N. N. Toan. *J. Electrochem. Soc.*, 146, 995 (1999).

5. P. J. Kinlen, D. C. Silverman, C. R. Jeffreys. Synth. Met., 85, 1327 (1997).
6. S. Ren, D. Barkey. J. Electrochem. Soc., 139, 1021 (1992).
7. H. Nguyen Thi Le, B. Garcia, Q. Le Xuan, C. Deslouis. J. Appl. Electrochem., 32, 105 (2002).
8. N. T. L. Hien, B. Garcia-Renaud, A. Pailleret, C. Deslouis. Electrochimica Acta, 50, 1747 (2005).

Liên hệ: **Nguyễn Thị Lê Hiền**

Trung tâm Ứng dụng và Chuyển giao Công nghệ

Viện Dầu khí Việt Nam.

Email: hienntl@vpi.pvn.vn