

KHẢO SÁT KHẢ NĂNG ỦC CHẾ ĂN MÒN THÉP CT3 CỦA BỐN DẪN XUẤT AMIT TỪ AXIT BÉO TỔNG HỢP C₈-C₁₈

Đến Tòa soạn 20-7-2007

ĐINH VĂN KHA¹, NGUYỄN THẾ NGHIÊM¹, NGÔ THỊ THUẬN², LÊ XUÂN QUẾ³

¹Trung Tâm Khoa học Kỹ thuật & Công nghệ Quân sự

²Trường Đại học KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội

³Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Hà Nội

SUMMARY

Inhibition ability of mild steel corrosion of 4 amides ($RCONH_2$ (marked as A4), $RCONH-CH_2-CH_2OH$ (marked as A5), $RCON(CH_2-CH_2OH)_2$ (marked as 6b) and $RCONH-(CH_2)_2-NH-COR$ (marked as 7c) prepared as derivatives from aliphatic acid oxidatively synthesized from *n*-paraffin of Vietnam crude oil, has been examined by electrochemical methods. The corrosion test has been performed in chloride 3% solution at room temperature. The inhibition efficiency has been evaluated through corrosion potential E_{cor} , corrosion current i_{cor} and some other corrosion parameters. It is found that derivative 7c has the best inhibition ability.

I - GIỚI THIỆU

Tổng hợp và khảo sát chất ức chế ăn mòn đã được nhiều tác giả nghiên cứu và ngày càng được quan tâm phát triển ở nước ta [1 - 3]. Các hợp chất chứa nitơ như các amin, amit là những hợp chất có khả năng ức chế ăn mòn kim loại với hiệu quả khá cao [4]. Các hợp chất này có thể được chế tạo từ các axit béo, là những chất hoạt động bề mặt mạnh có khả năng ức chế ăn mòn kim loại ở mức độ nhất định. Khả năng ức chế bảo vệ chống ăn mòn của chúng phụ thuộc vào thành phần và cấu trúc phân tử, vì vậy thay đổi nhóm thế, vị trí các nhóm chức có thể cải tạo đáng kể đến khả năng ức chế ăn mòn kim loại.

Oxi hóa *n*-paraffin dầu thô Việt Nam thu được axit béo RCOOH trong đó R có số nguyên tử cacbon từ 7 ÷ 17, từ đó tiếp tục phản ứng amit hóa với các amin khác nhau tạo được các amit.

Bốn dẫn xuất sau đây [5] được tổng hợp:

1) Amit từ axit béo và ure (kí hiệu là A4): $RCONH_2$;

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

3) Amit từ axit béo và diethanolamin (kí hiệu là 6b) $RCON(CH_2-CH_2OH)_2$;

4) Amit từ axit béo và etylenediamin (kí hiệu là 7c) $RCO-NH-(CH_2)_2-NH-COR$.

Khả năng ức chế ăn mòn nhôm và đồng của 4 dẫn xuất trên đã được khảo sát trong môi trường muối NaCl 3% [6, 7]. Kết quả cho thấy đối với Al mức độ ức chế ăn mòn tăng theo thứ tự 6b = 7c > A5 > A4, trong đó mẫu 7c có hiệu quả ức chế cao nhất. Đối với Cu mức độ ức chế ăn mòn tăng dần theo thứ tự A5 ≥ A4 > 6b, trong đó mẫu A5 có hiệu quả ức chế đạt từ 80% đến trên 95%.

Bài báo này đề cập đến kết quả đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép xây dựng CT-3 trong môi trường muối NaCl 3% của 4 dẫn xuất amit trên đây.

II - PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Dung dịch nghiên cứu là nước muối NaCl 3%. Các chất ức chế được hòa trong dung dịch đó với nồng độ cao nhất 1 g/l. Các phép đo đều được thực hiện tại nhiệt độ phòng.

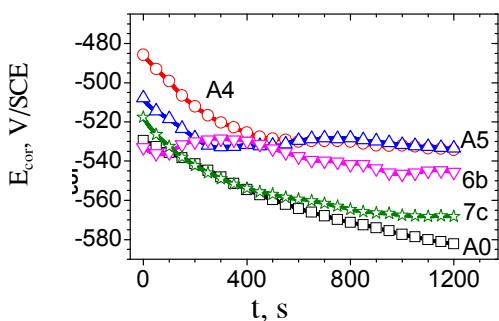
Khả năng ức chế ăn mòn của các mẫu amit được đánh giá bằng phương pháp điện thế ăn mòn E_{cor} , dòng ăn mòn i_{cor} , tổng trở điện hóa và phân cực từng nấc (step polarisation) [9], sau đây gọi là phân cực step. Thiết bị đo là hệ máy AUTOLAP 30.

Kim loại được sử dụng làm điện cực nghiên cứu là thép xây dựng CT-3 thông dụng. Điện cực làm việc được bọc epoxy chứa bề mặt hoạt hóa 2 cm^2 , được đánh bóng cơ học trên giấy nhám 600, 800, 1000, sau đó rửa bằng nước cất, etanol, thấm khô bằng giấy lọc, và bảo quản trong bình hút ẩm. Bình đo điện hóa là hệ ba điện cực, điện cực calomen bão hòa và điện cực đối là Pt.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Đo điện thế ăn mòn E_{cor}

Biến thiên điện thế ăn mòn mẫu thép trong 1200 giây đầu được giới thiệu trong hình 1. Mẫu A0 đối chứng không có chất ức chế, có giá trị E_{cor} thấp nhất, tiếp theo là đến mẫu 7c và 6b. Thứ tự giảm dần của điện thế ăn mòn là $A4 = A5 > 6b > 7c > A0$. Về mặt nhiệt động học [4, 8, 9] khả năng ức chế ăn mòn của các dẫn xuất amit cũng có thể được sắp xếp tuân theo thứ tự trên đây.

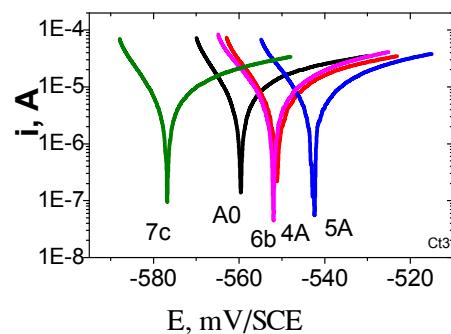


Hình 1: Biến thiên điện thế ăn mòn thép CT-3 trong dung dịch nghiên cứu

Như vậy từ kết quả đo E_{cor} cho thấy về mặt nhiệt động học cả 4 mẫu đều có khả năng ức chế ăn mòn clorua đối với thép CT-3.

2. Đo phân cực tuyến tính xác định dòng ăn mòn i_{cor}

Phân cực tuyến tính xác định dòng ăn mòn i_{cor} được chọn với vận tốc quét $0,1\text{ mV/s}$ trong khoảng thế gần với điện thế ăn mòn E_{cor} (quá thế $\eta = \pm 20\text{ mV}$). 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 mẫu thép trong dung dịch nghiên cứu được giới thiệu trong hình 2.



Hình 2: Đường cong phân cực dạng đường Tafel của mẫu thép trong dung dịch 3% NaCl, với các mẫu có và không có (A0) các chất ức chế ăn mòn amit

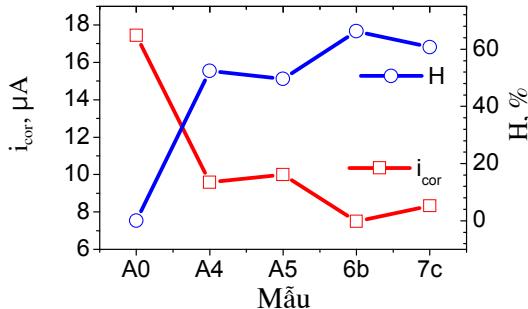
Hiệu quả ức chế ăn mòn H được tính theo công thức:

$$H = \frac{|i_{corA0} - i_{cor-i}|}{i_{corA0}} \cdot 100, \%$$

trong đó i_{corA0} là dòng ăn mòn của mẫu đối chứng, i_{cor-i} là dòng ăn mòn đo trong dung dịch có chất ức chế amit. Biến động của hiệu quả ức chế ăn mòn H được trình bày cùng với dòng ăn mòn trong hình 3.

Kết quả cho thấy các mẫu amit đều ức chế ăn mòn mẫu thép CT3 ở mức độ khác nhau, phù hợp với kết quả đo E_{cor} . Mẫu 6b và 7c cho dòng ăn mòn nhỏ nhất. Hiệu quả ức chế cao nhất đạt trên 60% (mẫu 6b và 7c). Đối với ăn mòn thép CT3 trong dung dịch có mức độ xâm thực Cl⁻ mạnh, hiệu quả ức chế ăn mòn thép CT3 của một chất ức chế đơn đạt được trên 50% đã có ý

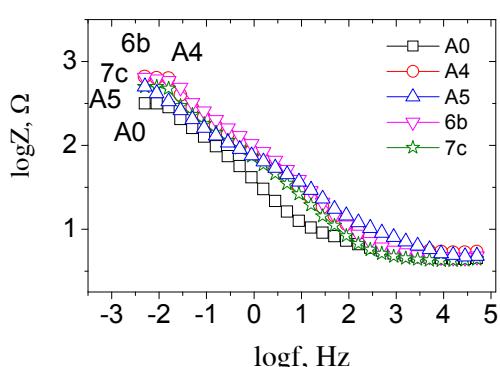
nghĩa thực tế cao [4], cần được nghiên cứu phối hợp với các thành phần khác.



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

3. Đo tổng trở điện hóa xác định điện trở chuyển điện tích R_{ct}

Tổng trở điện hóa xác định R_{ct} được đo trong khoảng tần số 50000 Hz đến 5 mHz, với biên độ $\Delta E = 5$ mV tại điện thế ăn mòn. Kết quả cho thấy tổng trở đo trong dung dịch không có ức chế (A0) luôn thấp hơn trong dung dịch có các amit (hình 4). Xác định điện trở chuyển điện tích R_{ct} trên đồ thị Bode (hình 4) sẽ có sai số lớn bởi logZ vẫn có chiều hướng tiếp tục tăng.

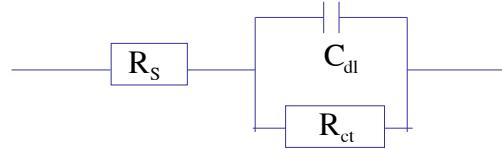


Hình 4: Phổ tổng trở Bode của mẫu thép trong các dung dịch nghiên cứu

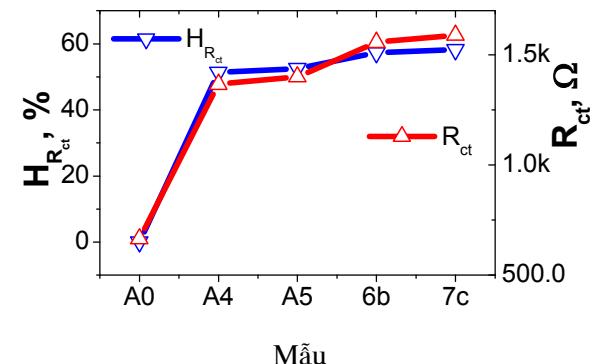
Dạng đường Bode của tổng trở cho thấy mạch điện tương đương của hệ gồm cặp điện dung C_{dl} mắc song song với điện trở chuyển điện tích R_{ct} , và nối tiếp với điện trở dung dịch R_s (hình 5). R_{ct} được xác định bằng fitting số liệu thực nghiệm với phần mềm FRA theo sơ đồ mạch điện này.

Biến thiên của R_{ct} và hiệu quả ức chế $H_{R_{ct}}$

tính từ R_{ct} được giới thiệu trong hình 6.



Hình 5: Mạch điện tương đương của tổng trở mẫu thép trong dung dịch nghiên cứu



Hình 6: Điện trở R_{ct} và hiệu quả ức chế tương ứng của các mẫu amit trong các dung dịch nghiên cứu

Kết quả nghiên cứu bằng tổng trở cho thấy các mẫu ức chế đều có điện trở chuyển điện tích khá cao, tương ứng với kết quả đo dòng ăn mòn i_{cor} và phù hợp với kết quả đo E_{cor} .

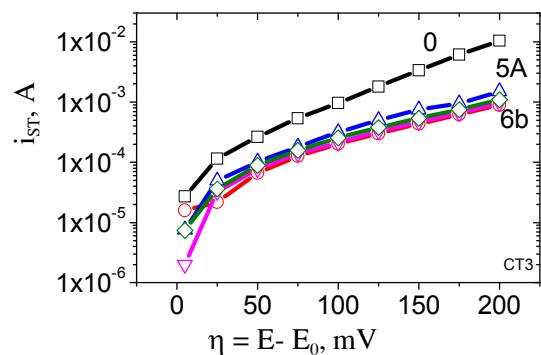
4. Đánh giá khả năng ức chế ăn mòn bằng phân cực step

Đường cong phân cực step $i_{ST} - \eta$, với i_{ST} là dòng hòa tan ổn định và η là điện thế phân cực step, của các mẫu được giới thiệu trên hình 7.

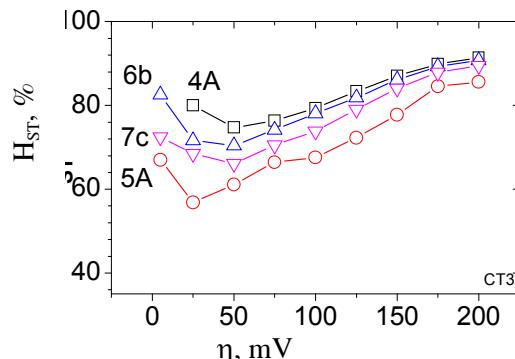
Biến thiên $i_{ST} - \eta$ (thang log) có dạng đường tuyến tính cho thấy vùng phân cực η trong khoảng 0 mV – 200 mV phù hợp với phương trình Tafel, cho phép dễ dàng so sánh hiệu quả ức chế. Biến thiên của hiệu quả ức chế ăn mòn H_{ST} tính từ kết quả đo step được trình bày trong hình 8.

Điều đáng lưu ý là khả năng ức chế ăn mòn của các mẫu amit tăng lên cùng với độ phân cực. Với phân cực cao, hiệu quả ức chế của cả 4 mẫu ức chế đều tăng. Như vậy đối với thép CT-3, cả 4 mẫu amit đều có khả năng ức chế ăn mòn

tiếp xúc (Galvani). Điều đó cho phép sử dụng các chất ức chế này trong các hệ thống công nghiệp phức hợp có thể xuất hiện ăn mòn tiếp xúc.



Hình 7: Đường cong phân cực step $i_{ST}-\eta$ của mẫu thép CT-3 trong các dung dịch nghiên cứu



Hình 8: Hiệu quả ức chế H_{ST} phụ thuộc vào quá trình phân cực η

IV - KẾT LUẬN

Đã khảo sát khả năng ức chế ăn mòn thép CT-3 của bốn dẫn xuất amit (A4, A5, 6b, 7c) của axit béo tổng hợp từ parafin dầu thô Việt Nam, trong dung dịch muối NaCl 3% bằng phương pháp điện hóa: đo điện thế ăn mòn E_{cor} , dòng ăn mòn i_{cor} , tổng trở điện hóa và phân cực step. Kết quả cho thấy các amit đều có khả năng ức chế ăn mòn mẫu thép, cả về mặt nhiệt động học và động học.

Có thể sắp xếp mức độ ức chế ăn mòn mẫu thép theo thứ tự 7c > 6b > A4 > A5, trong đó

mẫu 7c có hiệu quả ức chế cao nhất. Cả bốn chất ức chế đều cho hiệu quả bảo vệ cao, tăng theo mức độ phân cực anot trong vùng $\eta = 0 \div 200$ mV, chứng tỏ khả năng ức chế rất hiệu quả ăn mòn tiếp xúc đối với mẫu thép CT-3.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Đặng Như Tại, Nguyễn Văn Ngọc, Trần Thạch Văn, Nguyễn Đình Thành, Phạm Duy Nam, Lê Xuân Quế. Tạp chí Hóa Học, T. 38, (1), tr. 48 - 52, 2000.
- Dang Nhu Tai, and co-authors. Vietnamese J. Chem., Vol. 44 (5), P. 638 - 641 (2006); and Vol. 44 (5), P. 660 - 664 (2006).
- Phạm Văn Hoan, Chu Thị Hằng, Vũ Quốc Trung, Uông Văn Vỹ, Lê Xuân Quế, Tuyển tập công trình KH HN toàn quốc 2 “Ăn mòn và bảo vệ kim loại với hội nhập kinh tế”, Đà Nẵng 7-8 tháng 4 năm 2007, tr. 141-146
- H. H. Uhlig. Corrosion and protection, Dunod, Paris (1970).
- Đinh Văn Kha, Nguyễn Thế Nghiêm, Ngô Thị Thuận. Nghiên cứu tổng hợp các dẫn xuất amit trên cơ sở các axit béo C8-C18 làm phụ gia ức chế ăn mòn kim loại, bài gửi HN Khoa học và Công nghệ Hóa hữu cơ toàn quốc IV, Hà Nội 2007
- Đinh Văn Kha, Nguyễn Thế Nghiêm, Ngô Thị Thuận, Lê Xuân Quế. Tạp chí Hóa học ứng dụng, Hà Nội (2007).
- Đinh Văn Kha, Nguyễn Thế Nghiêm, Ngô Thị Thuận, Uông Văn Vỹ, Lê Xuân Quế, Khảo sát khả năng ức chế ăn mòn hợp kim đồng thanh của một số dẫn xuất amit từ axit béo tổng hợp C8-C18, Bài gửi HN Khoa học và Công nghệ Hóa hữu cơ toàn quốc IV, Hà Nội 2007
- Corrosion Handbook. John Wiley and Sons (2000).
- A. J. Bard, L. R. Falkner. Electrochemical methods fundamentals and applications, Second edition, printed in the United States of America (2001).