

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

**BÁO CÁO TÓM TẮT
ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP ĐẠI HỌC**

**SỬ DỤNG KẾT HỢP CAFFEINE VỚI MỘT SỐ CHẤT VÔ CƠ ỨC CHẾ ĂN MÒN
THÉP THƯỜNG TRONG MÔI TRƯỜNG AXIT**

Mã số: ĐH2015-TN06-07

Chủ nhiệm đề tài: TS. Trương Thị Thảo

THÁI NGUYÊN - 2018

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

**BÁO CÁO TÓM TẮT
ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP ĐẠI HỌC**

**SỬ DỤNG KẾT HỢP CAFFEINE VỚI MỘT SỐ CHẤT VÔ CƠ ỨC CHẾ ĂN MÒN
THÉP THƯỜNG TRONG MÔI TRƯỜNG AXIT**

Mã số: ĐH2015-TN06-07

Xác nhận của tổ chức chủ trì

Chủ nhiệm đề tài

TS. Trương Thị Thảo

THÁI NGUYÊN - 2018

**DANH SÁCH NHỮNG THÀNH VIÊN THAM GIA NGHIÊN CỨU ĐỀ TÀI VÀ
ĐƠN VỊ PHỐI HỢP CHÍNH**

I. Thành viên thực hiện đề tài

- ThS. Nguyễn Hoàng Anh – Khoa Hóa học – Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên

- ThS. Nguyễn Thị Ngọc Linh – Khoa Hóa học – Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên

II. Đơn vị phối hợp thực hiện

- Phòng nghiên cứu ăn mòn và bảo vệ vật liệu, Viện Vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

Mục lục

Mục lục	2
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ VIẾT TẮT.....	4
DANH MỤC BẢNG	5
DANH MỤC HÌNH.....	5
MỞ ĐẦU	6
1. Tính cấp thiết của đề tài	6
2. Mục Tiêu nghiên cứu	6
3. Nội dung nghiên cứu tập trung vào các điểm sau:	6
4. Cấu trúc của báo cáo tổng kết	7
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN	7
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM.....	7
2.1. Hóa chất, dụng cụ, thiết bị	7
2.2. Công tác chuẩn bị	7
2.2.1. Chuẩn bị mẫu nghiên cứu	7
2.2.2. Chuẩn bị dung dịch nghiên cứu	8
2.3. Thực nghiệm nghiên cứu ăn mòn và ức chế ăn mòn	8
2.3.1. Phương pháp tổn hao khối lượng và quan sát bề mặt vi mô.....	8
2.3.2. Phương pháp phân tích: Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)	8
2.2.3. Thực nghiệm theo phương pháp điện hóa	8
2.2.4. Thử nghiệm làm phụ gia trong màng sơn chống ăn mòn.	9
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	9
3.1. Khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường axit của caffeine	9
3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ caffeine.....	9
3.3. Khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của hỗn hợp caffeine với anion Br ⁻ hoặc I ⁻	11
3.4. Nghiên cứu cơ chế và đặc trưng nhiệt động học quá trình ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường axit	12
3.4.1. Cơ chế hấp phụ của chất ức chế.....	12
3.4.2. Nhiệt, động học quá trình hấp phụ và quá trình ăn mòn khi dung dịch làm việc có mặt caffeine.....	13
3.4.3. Nghiên cứu hoạt động điện hóa của hệ ức chế ăn mòn caffeine - anion	15

KẾT LUẬN..... 18

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ VIẾT TẮT

Ký hiệu	Ý nghĩa
AAS	Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử Atomic Absorption Spectrophotometric
E _{am}	Thế ăn mòn
R _p	Điện trở phân cực
C5Br	hỗn hợp Γ nồng độ 0,50 g/l và caffeine các nồng độ khác nhau
I0,5C	hỗn hợp Γ nồng độ 0,50 g/l và caffeine các nồng độ khác nhau
I1C	hỗn hợp Γ nồng độ 1,00 g/l và caffeine các nồng độ khác nhau
I2,5C	hỗn hợp Γ nồng độ 2,50 g/l và caffeine các nồng độ khác nhau
I5C	hỗn hợp Γ nồng độ 5,00 g/l và caffeine các nồng độ khác nhau
UC1	Dung dịch nghiên cứu HCl 1M có mặt caffeine 5,00 g/l
SEM	Kính hiển vi điện tử quét Scanning electron microscopy
EDS	Phổ tán sắc năng lượng Energy-dispersive X-ray spectroscopy

DANH MỤC BẢNG

Bảng 3.1: Các đặc trưng quá trình ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 1N có mặt caffeine nồng độ 3g/l ở nhiệt độ khác nhau.	9
Bảng 3.2: Hiệu quả ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của Br ⁻ , I ⁻ khi dung độc lập và kết hợp caffeine các nồng độ khác nhau	11

DANH MỤC HÌNH

Hình 2.1: Cấu tạo điện cực làm việc.....	7
Hình 2.2: Mẫu thử nghiệm ăn mòn theo phương pháp tổn hao khối lượng và quan sát bề mặt vi mô	8
Hình 3.1: Ảnh hưởng của nồng độ caffeine tới khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1M theo các phương pháp nghiên cứu khác nhau	9
Bảng 3.1: Các đặc trưng quá trình ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 1N có mặt caffeine nồng độ 3g/l ở nhiệt độ khác nhau.	9
Hình 3.2: Tốc độ ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N	10
có mặt caffeine 3,00 g/l ở 25°C theo thời gian thử nghiệm.	10
Hình 3.3: Hiệu suất bảo vệ thép CT3 trong môi trường HCl 0,001N khi có mặt ion Mn ²⁺ hoặc ion Zn ²⁺ độc lập (a) hoặc kết hợp caffeine (b) ở các nồng độ khác nhau.	10
Hình 3.4: Ảnh SEM bề mặt một số mẫu thép ngâm 60 phút trong các dung dịch ăn mòn có hỗn hợp ức chế caffeine và I ⁻ ở 25°C.....	12
Hình 3.5: Dạng tuyến tính thuyết hấp phụ Langmuir của caffeine, I ⁻ , Br ⁻ và hỗn hợp caffeine với I ⁻ hoặc Br ⁻ lên bề mặt thép CT3 trong dung dịch HCl 1N	13
Hình 3.6: Phương trình Arrhenius cho quá trình ăn mòn của thép CT3 ngâm 60 phút trong dung dịch HCl 1N có và không có caffeine 3,00 g/l.....	15
Hình 3.7: Đường cong phân cực (a) và giản đồ Nyquist (b) của thép CT3 trong dung dịch HCl 1N khi không và có mặt hỗn hợp caffeine 5,00 g/l và Br ⁻ ở nồng độ khác nhau	15
Hình 3.8: Đường cong phân cực (a) và giản đồ Nyquist (b) của thép CT3 trong dung dịch HCl 1N khi không và có mặt hỗn hợp I ⁻ 1,00 g/l và caffeine ở nồng độ khác nhau.....	16
Hình 3.9: Đường cong phân cực (a) và giản đồ Nyquist (b) của thép CT3 trong dung dịch HCl 1N khi không và có mặt hỗn hợp I ⁻ 5,00 g/l và caffeine ở nồng độ khác nhau.....	16
Hình 3.10: Bề mặt màng sơn trước thử nghiệm.....	17
Hình 3.11: Bề mặt mẫu ngâm trong dung dịch axit HCl 1M theo thời gian	17

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Trong nhiều phương pháp bảo vệ kim loại (và thép) khỏi ăn mòn đã được thực hiện, sử dụng chất ức chế là một trong những phương pháp bảo vệ truyền thống khá hiệu quả, có thể kéo dài tuổi thọ của các công trình lên 2- 5 lần và có tính kinh tế cao. Chất ức chế ăn mòn kim loại (thép) là những chất khi thêm một lượng nhỏ vào môi trường làm việc của kim loại thì làm giảm đáng kể tốc độ ăn mòn của kim loại đó. Nhiều loại chất ức chế đã được sử dụng rộng rãi như muối nitrit, muối cromat, muối photphat, các amin hữu cơ,..., đã cho thấy sự ảnh hưởng xấu đến môi trường và con người. Hiện nay, nhiều chất ức chế truyền thống đã bị hạn chế, thậm chí cấm sử dụng. Một xu hướng nghiên cứu mới là tìm kiếm các chất ức chế thân thiện môi trường. Trong đó được nhắc đến nhiều nhất là các chất ức chế xanh có nguồn gốc từ cây trồng. Trong các nghiên cứu trước của chúng tôi đã cho thấy, có khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường axit lên tới 70-80%. Hiệu quả này có thể thấy là khá tốt, tuy nhiên chưa phải là tối ưu. Chúng ta cũng biết, chè xanh là một loài thực vật giàu caffeine, một số nghiên cứu [22,24,8,82] đã cho thấy caffeine có khả năng ức chế ăn mòn cùng. Các nghiên cứu sử dụng kết hợp các chất hữu cơ với các ion vô cơ [88,89] đang là một xu hướng thu hút nhiều sự quan tâm, các kết quả đạt được cũng khá cao.

Do đó chúng tôi chọn đề tài “*Sử dụng kết hợp caffeine với một số chất vô cơ ức chế ăn mòn thép thường trong môi trường axit*”.

2. Mục Tiêu nghiên cứu

- Nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường axit của caffeine trong một số điều kiện xác định: pH dung dịch, thành phần dung dịch (ảnh hưởng của anion), nhiệt độ....
- Nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường axit HCl 1M của hệ caffeine – Mn^{2+} , caffeine – Zn^{2+} , caffeine – I^- , caffeine – Br^- ,...
- Lựa chọn hệ chất tối ưu thực hiện các nghiên cứu sâu hơn, hướng tới nghiên cứu cơ chế hoạt động.
- Lựa chọn hệ chất tối ưu thử nghiệm ứng dụng làm phụ gia màng sơn bảo vệ kim loại.

3. Nội dung nghiên cứu tập trung vào các điểm sau:

- Khảo sát khả năng ức chế ăn mòn thép trong môi trường axit của từng chất độc lập: caffeine, cation Mn^{2+} , Zn^{2+} , anion Br^- , I^- ;
- Khảo sát khả năng ức chế ăn mòn thép trong môi trường axit của hỗn hợp caffeine với 1 hoặc 2 ion vô cơ ở các nồng độ khác nhau, dung dịch có pH khác nhau.

- Lựa chọn hỗn hợp có hiệu quả ức chế ăn mòn tốt thực hiện các nghiên cứu sâu hơn nghiên cứu về cơ chế, về nhiệt động học quá trình ăn mòn, và khả năng ứng dụng làm phụ gia trong sơn phủ bảo vệ kim loại..

4. Cấu trúc của báo cáo tổng kết

Báo cáo bao gồm 87 trang: Phần mở đầu 2 trang; Chương 1: Tổng quan 21 trang; Chương 2: Thực nghiệm 8 trang; Chương 3; Kết quả và thảo luận: 33 trang; Kết luận 2 trang; Tài liệu tham khảo 10 trang với 92 Tài liệu tham khảo.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

Giới thiệu tổng quan về ăn mòn kim loại, các phương pháp bảo vệ chống ăn mòn kim loại và các phương pháp nghiên cứu ăn mòn kim loại.

Trong đó, có đi sâu phân tích phương pháp bảo vệ ăn mòn bằng sử dụng chất ức chế, tổng hợp dữ liệu và đánh giá tình hình nghiên cứu ức chế ăn mòn kim loại bằng hỗn hợp các chất ức chế vô cơ kết hợp với hữu cơ hiện nay ở Việt Nam và trên thế giới.

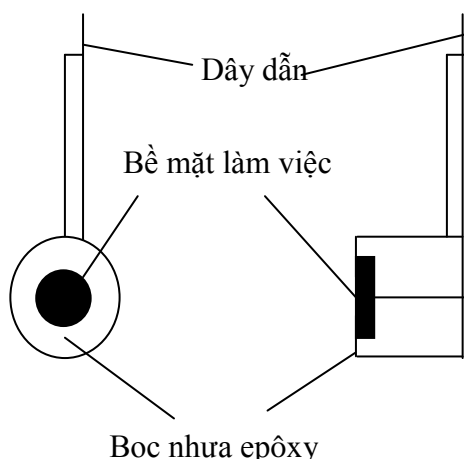
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, dụng cụ, thiết bị

2.2. Công tác chuẩn bị

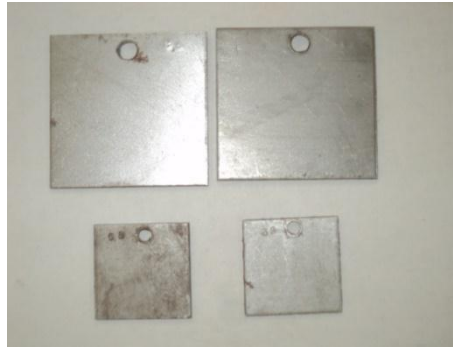
2.2.1. Chuẩn bị mẫu nghiên cứu

a) Mẫu đo điện hóa



Hình 2.1: Cấu tạo điện cực làm việc

b) Mẫu thử nghiệm ăn mòn theo phương pháp tổn hao khối lượng, phương pháp phân tích và quan sát bề mặt vi mô



Hình 2.2: Mẫu thử nghiệm ăn mòn theo phương pháp tổn hao khối lượng và quan sát bề mặt vi mô

Các mẫu trước thử nghiệm được mài bằng giấy ráp từ thô đến mịn, rửa sạch, tráng cồn, sấy gió, bao gói bảo quản trong bình hút ẩm. Mẫu thử nghiệm màng sơn được phủ sơn, làm khô và cũng bảo quản trong bình hút ẩm.

2.2.2. Chuẩn bị dung dịch nghiên cứu

Trình bày ngắn gọn pha chế các dung dịch làm việc.

2.3. Thử nghiệm nghiên cứu ăn mòn và ức chế ăn mòn

2.3.1. Phương pháp tổn hao khối lượng và quan sát bề mặt vi mô

Mẫu trước thử nghiệm được cân xác định khối lượng bằng cân phân tích, đo chính xác kích thước bằng thước kẹp Panme. Sau thử nghiệm lấy ra khỏi dung dịch nghiên cứu, tẩy rửa sạch theo quy trình, làm khô, để nguội cân lại khối lượng m_s , từ đó xác định vận tốc ăn mòn và hiệu quả bảo vệ kim loại.

Hình thái bề mặt mẫu vi mô nghiên cứu bằng phương pháp SEM-EDS. Mẫu thử nghiệm màng sơn thì quan sát bằng mắt thường theo thời gian đặt mẫu.

2.3.2. Phương pháp phân tích: Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)

- Xác định các thông số của phép đo xác định hàm lượng sắt trong dung dịch bằng phép đo AAS.
- Xây dựng đường chuẩn
- Xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng.

Tốc độ ăn mòn:

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_t - C_0}{t} = \frac{C_t}{t} = \frac{abs_t}{t} \quad (2.3)$$

2.2.3. Thử nghiệm theo phương pháp điện hóa

Phép đo điện hóa được thực hiện trong hệ đo 3 điện cực: điện cực làm việc là điện cực nghiên cứu, điện cực đối là điện cực Ag, AgCl/KCl bão hòa, điện cực phụ là điện cực Pt dạng bản mỏng. Hệ đặt trong hệ thống đo của hệ thiết bị Autolab tại Phòng thí nghiệm

trung tâm, Khoa Hóa học, trường ĐH Sư Phạm Thái Nguyên (và Phòng Ăn mòn, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn Lâm Khoa học Việt Nam).

Phép đo bao gồm: Đo thể nghi; Đo điện trở phân cực; Đo tổng trở và đo đường cong phân cực

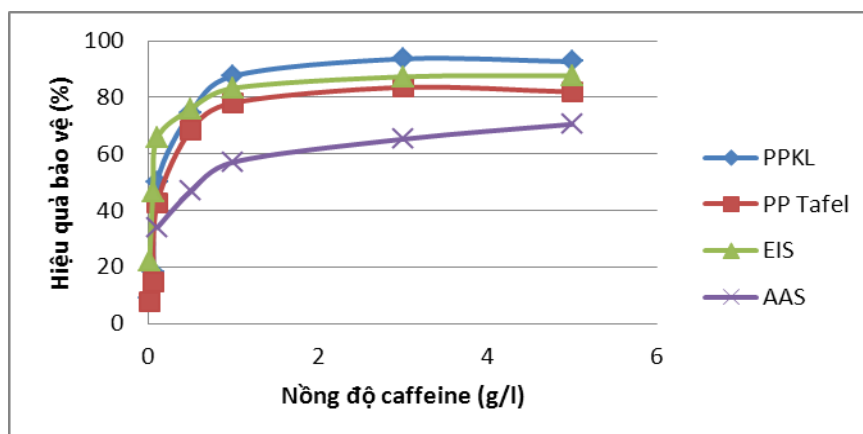
2.2.4. Thử nghiệm làm phụ gia trong màng sơn chống ăn mòn.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường axit của caffeine

3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ caffeine

Ảnh hưởng của nồng độ caffeine tới khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1M theo các phương pháp khác nhau thể hiện trên hình 3.1.



Hình 3.1: Ảnh hưởng của nồng độ caffeine tới khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1M theo các phương pháp nghiên cứu khác nhau

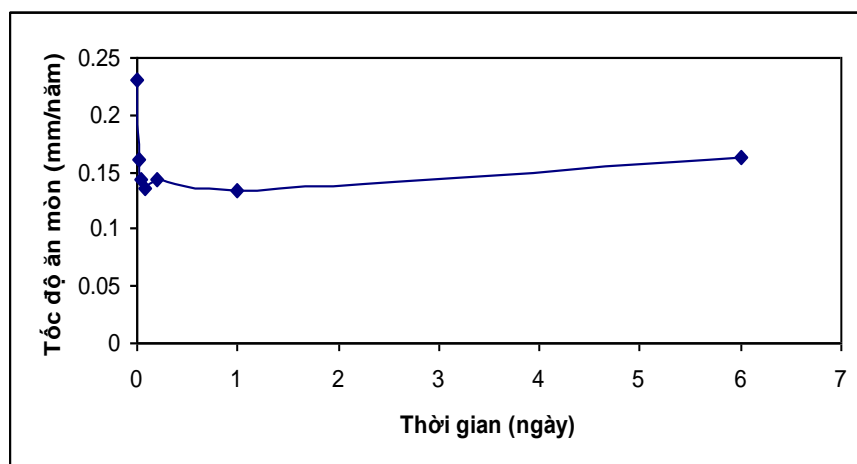
Các phương pháp khá phù hợp nhau. Phương pháp phân tích cho hiệu suất bảo vệ cao nhất đạt 70% ở nồng độ caffeine 3,0 g/l. Các phương pháp khác đều cho hiệu suất trên 80%.

Kết quả nghiên cứu ăn mòn và ức chế ăn mòn bởi caffeine 3,00 g/l trong vùng nhiệt độ 25°C đến 45°C và thời gian thử nghiệm kéo dài tới 10 ngày thể hiện ở bảng 3.1 và hình 3.2.

Bảng 3.1: Các đặc trưng quá trình ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 1N có mặt caffeine nồng độ 3g/l ở nhiệt độ khác nhau.

Dung dịch	E_{am} (V)	R_p (Ω)	v (mm/năm)	H%
Nền 25°C	-0,466	77,71	0,875	
Nền 35°C	-0,473	48,23	1,411	
Nền 45°C	-0,463	26,51	2,568	
Nền + Caffeine 3,00g/l 25°C	-0,467	464,49	0,146	83,27
Nền + Caffeine 3,00g/l 35°C	-0,467	241,78	0,282	82,36
Nền + Caffeine 3,00g/l 45°C	-0,477	123,23	0,552	78,52

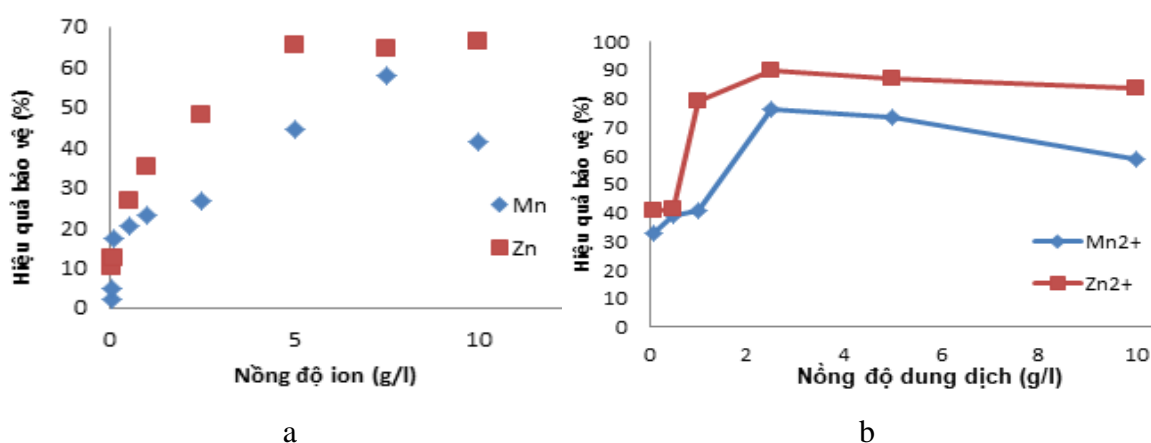
Khi nhiệt độ tăng từ 25°C lên 45°C, hiệu quả ức chế ăn mòn có giảm nhưng không đáng kể.



Hình 3.2: Tốc độ ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N có mặt caffeine 3,00 g/l ở 25°C theo thời gian thử nghiệm.

3.2. Khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 0,001N của hỗn hợp caffeine với cation Mn^{2+} hoặc Zn^{2+} .

Mn^{2+} và Zn^{2+} được nghiên cứu khả năng bảo vệ thép CT3 trong dung dịch HCl 0,001N khi dung một mình và khi kết hợp với caffeine nồng độ 3,00 g/l. Kết quả thể hiện trên hình 3.3.



Hình 3.3: Hiệu suất bảo vệ thép CT3 trong môi trường HCl 0,001N khi có mặt ion Mn^{2+} hoặc ion Zn^{2+} độc lập (a) hoặc kết hợp caffeine (b) ở các nồng độ khác nhau.

Kết quả này cho thấy: nếu sử dụng độc lập, hiệu quả bảo vệ của Mn^{2+} và Zn^{2+} không cao. Khi kết hợp với caffeine nồng độ 3,00 g/l, hiệu quả bảo vệ tăng cao khi nồng độ cation trên từ 1,00 g/l, trong đó cao nhất là 89% tại Zn^{2+} 2,5 g/l. Khi nồng độ cation tăng thì hiệu quả bảo vệ tăng nhưng cao quá 2,5 g/l thì hiệu quả bảo vệ của hỗn hợp lại giảm.

3.3. Khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của hỗn hợp caffeine với anion Br⁻ hoặc I⁻

Br⁻ và I⁻ được nghiên cứu khả năng bảo vệ thép CT3 trong dung dịch HCl 1N khi dùng độc lập và khi kết hợp với caffeine các nồng độ khác nhau theo phương pháp phân tích. Hiệu quả bảo vệ thể hiện trên bảng 3.2.

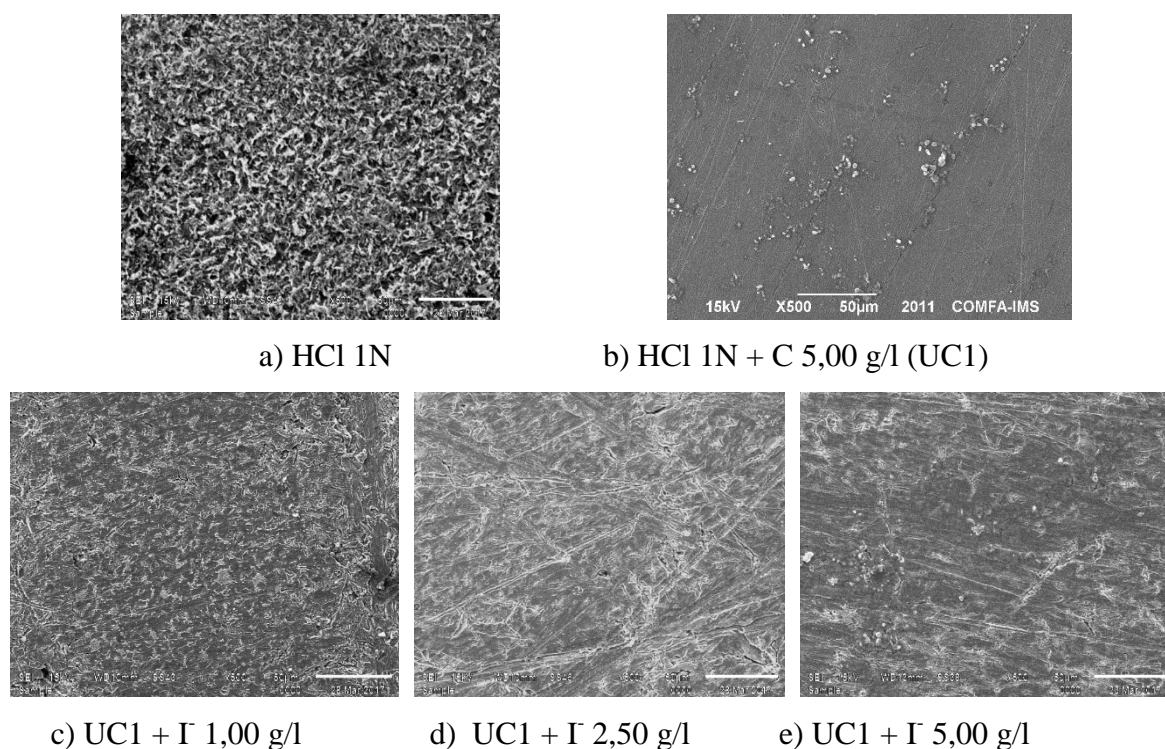
Bảng 3.2: Hiệu quả ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của Br⁻, I⁻ khi dùng độc lập và kết hợp caffeine các nồng độ khác nhau

C (g/l)	Br ⁻	C5Br	I	I0,5C	I1C	I2,5C	I5C
0,01	2,19	-	-	-	-	-	-
0,05	4,95	-	-	-	-	-	-
0,10	14,30	56,18	-	54,33	58,55	66,98	70,5
0,50	17,44	64,2	42,44	59,72	66,28	73,54	79,96
1,00	21,9	69,32	51,85	66,67	74,19	79,45	85,94
2,50	22,05	78,99	59,45	73,54	82,86	85,97	90,86
5,00	32,36	83,39	68,02	77,05	88,33	91,54	94,07

Bảng 3.2. cho thấy:

- Br⁻ độc lập có hiệu quả ức chế ăn mòn thấp, còn I⁻ ở mức độ trung bình.
- Giống hỗn hợp với cation, hỗn hợp Br⁻ - caffeine thể hiện hiệu quả cộng hưởng khi nồng độ Br⁻ lớn hơn 1,00 g/l. Trong khi hỗn hợp I⁻ - caffeine thể hiện cộng hưởng ở mọi nồng độ.
- Các hỗn hợp đều tăng hiệu quả bảo vệ khi nồng độ thành phần tăng. Đặc biệt các hỗn hợp có thành phần trên 1,00 g/l đều có hiệu quả bảo vệ trên 80%. Hỗn hợp iotua 5,00 g/l và caffeine 5,00 g/l có hiệu suất tới 94%.

Kết quả trên ảnh SEM thể hiện rõ điều này, đặc biệt hiệu quả ở các hỗn hợp caffeine – I⁻. (hình 3.4). Trên bề mặt mẫu blank (ngâm trong HCl 1N), sự ăn mòn xảy ra với tốc độ rất lớn, mật độ độ điểm ăn mòn dày đặc, các sản phẩm ăn mòn đùn lên phủ kín bề mặt một lớp gỉ sét. Trong khi bề mặt mẫu ngâm trong dung dịch HCl 1N có mặt thêm các chất ức chế: caffeine, hỗn hợp caffeine – iotua thì mật độ điểm ăn mòn, kích thước các điểm ăn mòn giảm rõ rệt.



Hình 3.4: Ảnh SEM bề mặt một số mẫu thép ngâm 60 phút trong các dung dịch ăn mòn có hỗn hợp ức chế caffeine và Γ ở 25°C

3.4. Nghiên cứu cơ chế và đặc trưng nhiệt động học quá trình ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường axit

3.4.1. Cơ chế hấp phụ của chất ức chế

Xét sự hấp phụ các chất ức chế theo thuyết hấp phụ Langmuir.

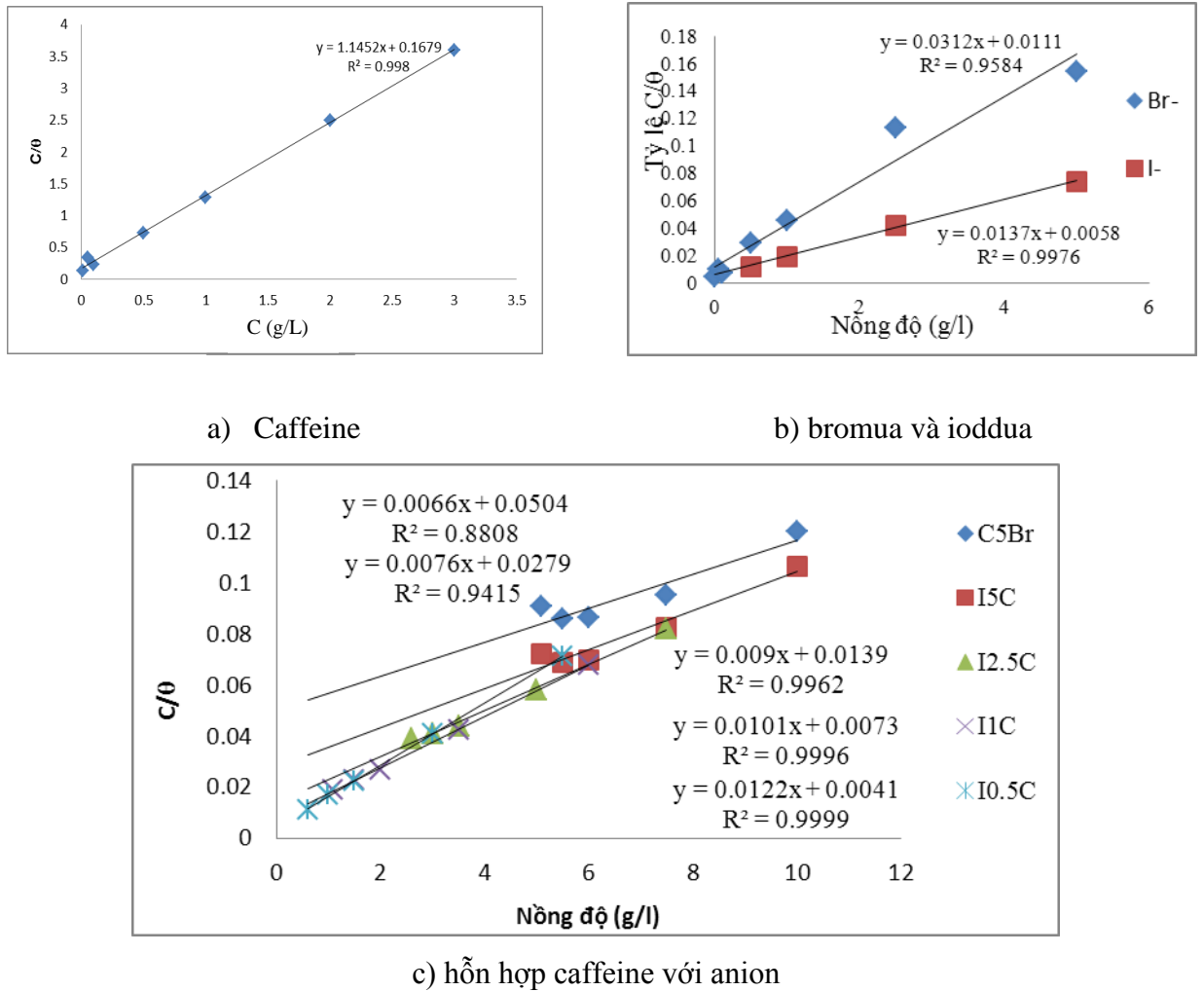
$$\text{Dạng tuyến tính [8]: } \frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K} \quad (3.1)$$

C = nồng độ chất bị hấp phụ (chất ức chế) (g/l hoặc mol/l)

K = hằng số cân bằng quá trình hấp phụ

θ = Mức độ che phủ thực nghiệm tính theo biểu thức:

Từ các kết quả thực nghiệm xây dựng đồ thị biểu diễn mối quan hệ của C/θ theo nồng độ C cho các chất ức chế nghiên cứu trong HCl 1N, ta dựng được đồ thị hình 3.5.



Hình 3.5: Dạng tuyến tính thuyết hấp phụ Langmuir của caffeine, I⁻, Br⁻ và hỗn hợp caffeine với I⁻ hoặc Br⁻ lên bề mặt thép CT3 trong dung dịch HCl 1N

Hình 3.5 cho thấy: R^2 đều xấp xỉ 1. Điều này cho thấy, kết quả thực nghiệm tuân thủ khá tốt phương trình Langmuir, hay các chất đều có khả năng hấp phụ lên bề mặt thép CT3 trong dung dịch HCl 1N. Chính điều này làm giảm khả năng bị ăn mòn của thép. Tuy nhiên, khi nồng độ I⁻ tăng, mức độ phù hợp giảm, hiệu quả ức chế thì tăng đáng kể, nghĩa là hấp phụ không phải cơ chế chính,

3.4.2. Nhiệt, động học quá trình hấp phụ và quá trình ăn mòn khi dung dịch làm việc có mặt caffeine

3.4.2.1. Nhiệt động học quá trình hấp phụ:

Hằng số cân bằng hấp phụ tính toán theo đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir:

$$\Delta G^{\circ} = -2,303RT \log(55,5xK) \quad (3.2)$$

Với R = hằng số khí; T = nhiệt độ K; 55,5 = nồng độ nước, với quá trình ăn mòn có mặt caffeine được $K = 13,57$; $\Delta G^{\circ} = -16,415$ (kJ/mol), cho thấy:

- Quá trình hấp phụ (ΔG°) âm chứng tỏ các quá trình này đều là các quá trình tự diễn biến, thuận lợi về mặt nhiệt động học.

- Giá trị $|\Delta G^\circ|$ đều nhỏ hơn 20kJ/mol chứng tỏ đều là các quá trình hấp phụ vật lý, Kết quả này phù hợp với giả thiết đưa ra ban đầu.

Ngoài ra nhiệt hấp phụ (biến thiên entanpi) quá trình hấp phụ cũng được nhiều tác giả [50,62,65] tính toán theo phương trình:

$$\Delta H_{hp} = 2,303R \times \frac{T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} \left[\log \frac{\theta_2}{1 - \theta_2} - \log \frac{\theta_1}{1 - \theta_1} \right] \quad (3.3)$$

Trong đó:

ΔH_{hp} = biến thiên entanpi quá trình hấp phụ (nhiệt hấp phụ) (kJ/mol)

T_1, T_2 là hai nhiệt độ nghiên cứu (K)

θ_1, θ_2 là độ che phủ bề mặt ở các nhiệt độ tương ứng,

Kết quả tính toán được nhiệt hấp phụ caffeine lên bề mặt thép trong dung dịch HCl 1N ở 25°C đến 45°C trong khoảng từ -6,38kJ/mol đến -19,89kJ/mol. Giá trị ΔH_{hp} âm chứng tỏ có sự hấp phụ là tỏa nhiệt và do đó, quá trình hấp phụ giảm khi nhiệt độ tăng. Đây là một dấu hiệu nữa cho thấy quá trình hấp phụ có bản chất là hấp phụ vật lý. Như đã biết, hấp phụ giảm tức là hiệu quả ức chế ăn mòn giảm. Kết quả này phù hợp với kết quả thực nghiệm là khi nhiệt độ tăng thì hiệu quả ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của caffeine giảm. Kết quả này cũng phù hợp với nhiều nghiên cứu cùng loại khác [13,23,29-33,40,41,53,86].

3.4.2.2. Nhiệt động học quá trình ăn mòn

Tốc độ phản ứng (quá trình ăn mòn) ở nhiệt độ khác nhau tuân theo phương trình Arrhenius [32,36,49,65]:

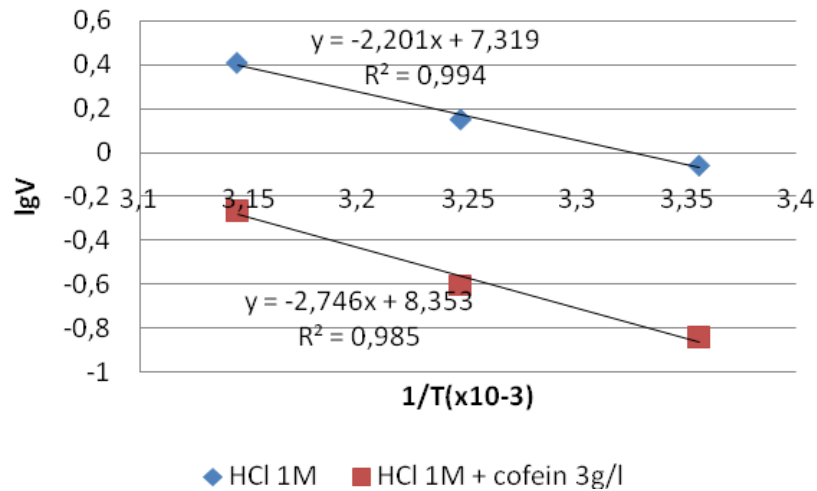
$$v = A, e^{-E^*/RT}$$

$$\text{Hay} \quad \log v = \frac{-E^*}{2,303.RT} + \log A \quad (3.4)$$

Với: v = tốc độ ăn mòn (mm/năm); R = hằng số khí, T = nhiệt độ K

E^* = năng lượng hoạt hóa (kJ/mol).

Ta xây dựng đồ thị thể hiện tương quan giữa tốc độ ăn mòn V và $1/T$ (Hình 3.6) theo dữ liệu của quá trình ăn mòn với ức chế caffeine ở nhiệt độ khác nhau.



Hình 3.6: Phương trình Arrhenius cho quá trình ăn mòn của thép CT3 ngâm 60 phút trong dung dịch HCl 1N có và không có caffeine 3,00 g/l

Qua 03 nhiệt độ thực nghiệm được phương trình có hệ số tương quan lớn (0,9941 cho nền và 0,9856 cho nền có caffeine) chứng tỏ quá trình ăn mòn tuân theo phương trình Arrhenius.

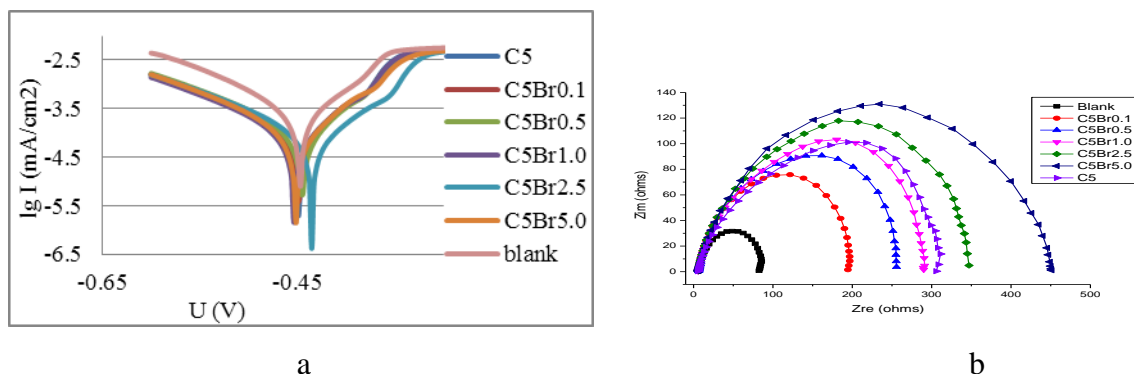
Năng lượng hoạt hóa của quá trình ăn mòn thép CT3 bởi HCl 1N là:

$$E_{\text{nền}}^* = 42,1486\text{kJ}; E_{\text{nền} + \text{caffeine}3\text{g/l}}^* = 52,5781\text{kJ}$$

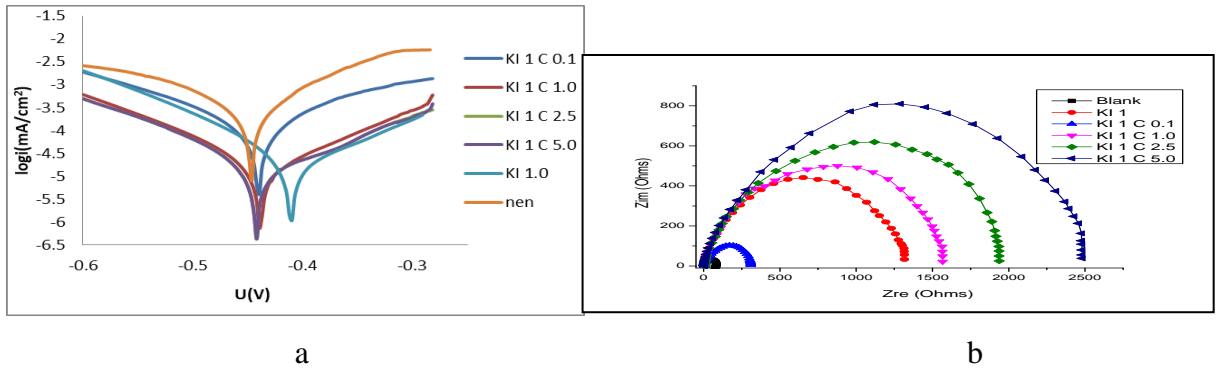
Giá trị năng lượng hoạt hóa tăng khi dung dịch có mặt caffeine chứng tỏ sự ăn mòn xảy ra khó khăn hơn, đòi hỏi năng lượng cao hơn.

3.4.3. Nghiên cứu hoạt động điện hóa của hệ ức chế ăn mòn caffeine - anion

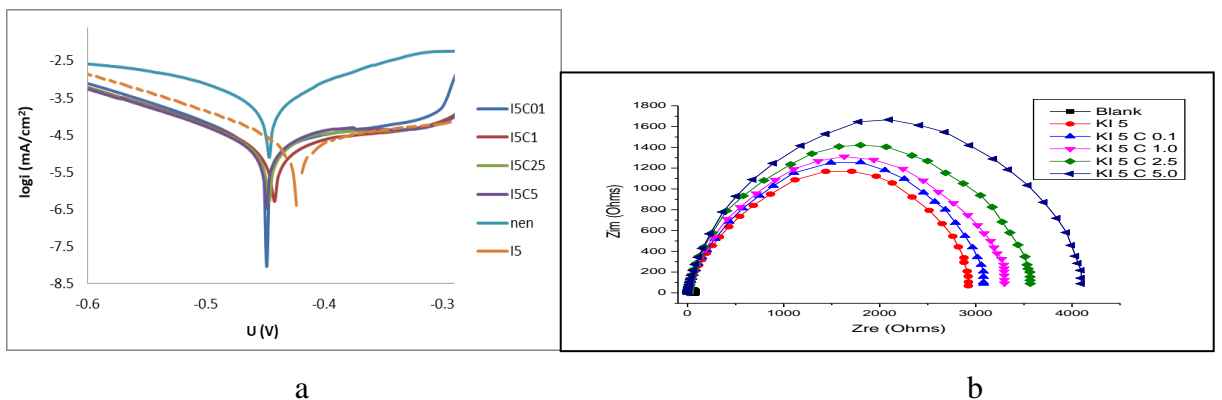
Để làm rõ cơ chế ức chế ăn mòn cho thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của hỗn hợp caffeine - halogenua, chúng tôi tiến hành thêm một số phép đo điện hóa với một số dung dịch có hiệu quả ức chế ăn mòn cao. Kết quả ở các hình 3.7 – 3.9.



Hình 3.7: Đường cong phân cực (a) và giản đồ Nyquist (b) của thép CT3 trong dung dịch HCl 1N khi không và có mặt hỗn hợp caffeine 5,00 g/l và Br⁻ ở nồng độ khác nhau



Hình 3.8: Đường cong phân cực (a) và giản đồ Nyquist (b) của thép CT3 trong dung dịch HCl 1N khi không và có mặt hỗn hợp I 1,00 g/l và caffeine ở nồng độ khác nhau



Hình 3.9: Đường cong phân cực (a) và giản đồ Nyquist (b) của thép CT3 trong dung dịch HCl 1N khi không và có mặt hỗn hợp I 5,00 g/l và caffeine ở nồng độ khác nhau

Quan sát các đường cong phân cực dạng log ta thấy:

- Sự có mặt các hỗn hợp chất ức chế đều làm mật độ dòng anot và mật độ dòng catot giảm nhưng thế ăn mòn thay đổi không đáng kể. Điều đó chứng tỏ các hỗn hợp đều có vai trò là chất ức chế hỗn hợp.

- Không chỉ vậy, mật độ dòng giảm mạnh trong các hỗn hợp caffeine và I hơn là caffeine với Br⁻, tổng trở của hệ cũng tăng lên lớn hơn rất nhiều trong các hệ có mặt I⁻ và caffeine, điều đó cho thấy khả năng ức chế của hỗn hợp I⁻ và caffeine là rất mạnh, tính toán theo phương pháp điện hóa cho thấy hiệu quả còn lớn hơn nhiều so với phương pháp phân tích (đạt tới 99%). Phương pháp quan sát bề mặt vi mô cũng chứng minh cho kết quả này.

- Trên hình 3.9a đều cho thấy: nhánh anot gần như nằm ngang, điều này cho thấy hỗn hợp có khả năng gây thụ động cho điện cực nghiên cứu rất mạnh, ở tất cả các nồng độ caffeine khi kết hợp với I⁻ 5,00 g/l. Điều này cũng quan sát thấy trên đường cong phân cực của hệ khi ức chế ăn mòn chỉ là I⁻ 5,00 g/l. Chứng tỏ, hiệu ứng ức chế ăn mòn anot của hỗn hợp chủ yếu do I⁻ gây ra.

Như vậy, I^- hoạt động mạnh gây ức chế ăn mòn theo cách gây thụ động anot. Nồng độ càng lớn, vai trò thụ động hóa anot càng rõ rệt. Còn Br^- thì không. Hỗn hợp I^- và caffeine là một hỗn hợp có nhiều khả năng có thể ứng dụng trong thực tế,

3.5. Bước đầu đánh giá khả năng sử dụng hỗn hợp ức chế caffeine – I^- là phụ gia màng sơn.

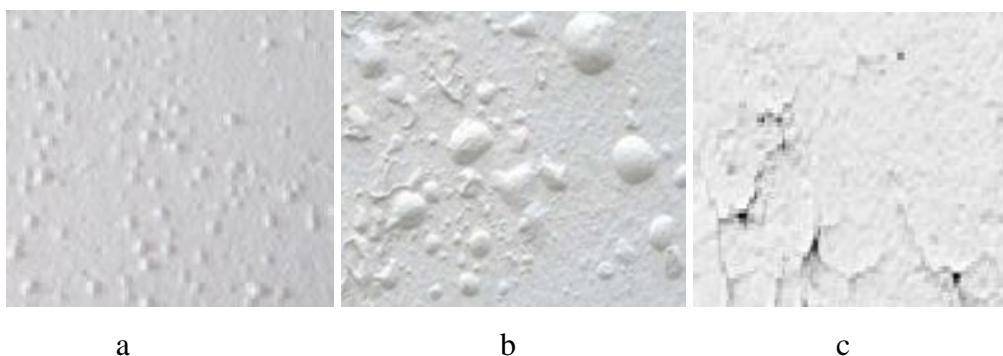
Quá trình quan sát bề mặt mẫu thép phủ sơn trong dung dịch nghiên cứu thu được kết quả như sau:

Trong dung dịch axit, mẫu blank sau 8 ngày thử nghiệm đã xuất hiện các vết rộp li ti đầu tiên, đến 10 ngày thì rõ rệt và 15 ngày thì bị vỡ. Với mẫu có phụ gia, các thời điểm tương ứng là 13 ngày, 17 ngày và 28 ngày (Hình 3.11).

Trong dung dịch NaCl 3%, thời gian này dài hơn. Với mẫu blank, các nốt rộp li ti xuất hiện sau 22 ngày và vỡ ở 35 ngày. Mẫu có phụ gia tương ứng là 35 ngày và 53 ngày.



Hình 3.10: Bề mặt màng sơn trước thử nghiệm



Hình 3.11: Bề mặt mẫu ngâm trong dung dịch axit HCl 1M theo thời gian

a. Bắt đầu xuất hiện các nốt rộp; b. Nốt rộp phồng lên; c. Màng sơn bị phá vỡ

Các kết quả này cho thấy độ bền màng sơn trong hai môi trường đều tăng gần gấp đôi. Đây là một kết quả khả quan cho thấy hỗn hợp có tiềm năng ứng dụng tốt.

KẾT LUẬN

1. Đã nghiên cứu chi tiết khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch axit của caffeine: Nồng độ caffeine tăng, hiệu quả bảo vệ tăng; nhiệt độ tăng trong vùng 25-45°C, hiệu quả bảo vệ giảm không đáng kể; thời gian thử nghiệm đến 10 ngày, hiệu quả bảo vệ giảm không đáng kể; Giảm nồng độ axit thì hiệu quả bảo vệ giảm; trong dung dịch HCl loãng, khả năng bảo vệ cao hơn trong dung dịch H₂SO₄ loãng.

2. Đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch axit của hỗn hợp caffeine với cation Mn²⁺, Zn²⁺, với anion Br⁻ và I⁻.

a) Khả năng ức chế ăn mòn của Mn²⁺, Zn²⁺, Br⁻ hay I⁻ đều không cao, dưới 70%.

Caffeine cũng chỉ đạt khoảng 70% ở nồng độ 3,00 g/l.

b) Khi sử dụng kết hợp Mn²⁺ hoặc Zn²⁺ với caffeine 3,00 g/l, ở hiệu quả bảo vệ của hỗn hợp caffeine – Mn²⁺ thấp hơn hỗn hợp caffeine – Zn²⁺. Khi nồng độ cation trong hỗn hợp tăng từ 0,10 g/l tới 2,50 g/l thì khả năng bảo vệ của hỗn hợp tăng, khi nồng độ cation tăng từ 2,50 g/l tới 10,00 g/l thì hiệu quả bảo vệ lại giảm, đặc biệt giảm mạnh ở hỗn hợp caffeine với Mn²⁺, hỗn hợp caffeine – Zn²⁺ thì có giảm nhưng không nhiều, vẫn ở trên 80%. Tuy nhiên, ở nồng độ cation dưới 1,00 g/l, chúng làm giảm khả năng ức chế của caffeine tuy có tăng hơn so với sử dụng độc lập cation. Ở nồng độ cation lớn hơn 1,00 g/l, hiệu quả bảo vệ của hỗn hợp cao hơn khi sử dụng độc lập từng chất. Như vậy khả năng cộng hưởng chỉ xảy ra ở những nồng độ nhất định

c) Hỗn hợp caffeine – bromua có hiệu quả bảo vệ tăng dần khi nồng độ Br⁻ tăng dần nhưng tính cộng hưởng cũng chỉ rõ nét khi nồng độ Br⁻ lớn hơn 1,00 g/l. Hiệu quả bảo vệ cao nhất của hỗn hợp mới là 83% ở nồng độ Br⁻ 5,00 g/l.

d) Hỗn hợp độ caffeine – iodua thể hiện tính cộng hưởng rõ nét: ở các nồng độ nghiên cứu, khả năng bảo vệ thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của hỗn hợp đều cao hơn khi dùng độc lập từng chất, ở hiệu quả bảo vệ của hỗn hợp theo phương pháp phân tích từ 85% trở lên đều cho bề mặt vi mô SEM bị ăn mòn vô cùng ít, và phương pháp điện hóa còn phản ánh hiệu quả cao hơn rất nhiều, Đặc biệt các hỗn hợp với I⁻ 5,00 g/l thì đều gây hiện tượng thụ động hóa anot.

3. Đã nghiên cứu nhiệt động học quá trình hấp phụ của các chất ức chế lên bề mặt thép CT3 trong môi trường axit HCL 1N. Sự hấp phụ đáp ứng tốt thuyết Langmuir, là quá trình tỏa nhiệt, xảy ra tự phát (ΔG âm), hấp phụ có bản chất vật lý. Nhiệt động học quá trình ăn mòn cho thấy: năng lượng hoạt hóa quá trình ăn mòn khi có mặt ức chế cao hơn khi không có ức chế, hay nói cách khác, khi có mặt chất ức chế, sự ăn mòn xảy ra khó khăn hơn.

4. Đã bước đầu đánh giá khả năng đưa hỗn hợp caffeine – Iodua làm phụ gia cho màng sơn, tuổi thọ của các màng sơn trong môi trường HCl 1M và NaCl 3% tăng gần gấp đôi.