

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

**BÁO CÁO TỔNG KẾT  
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 TỔNG KẾT  
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

Danh sách những thành viên tham gia nghiên cứu đề tài và đơn vị phối hợp chính..	i
Mục lục.....	ii
Danh mục các ký hiệu, chữ viết tắt.....	v
Danh mục bảng.....	vi
Danh mục hình .....	viii
MỞ ĐẦU .....	1
1. Tính cấp thiết của đề tài .....	1
2. Mục tiêu nghiên cứu.....	1
3. Nội dung nghiên cứu tập trung vào các điểm sau:.....	2
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN.....	3
1. 1. TỔNG QUAN VỀ ĂN MÒN KIM LOẠI .....	3
1.1.1 Định nghĩa ăn mòn kim loại.....	3
1.1.2 Phân loại ăn mòn kim loại.....	3
1.1.3. Khái quát về thép .....	6
1.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN KIM LOẠI .....	7
1.2.1. Thiết kế hợp lý.....	7
1.2.2 Lựa chọn vật liệu thích hợp .....	7
1.2.3. Xử lý môi trường.....	8
1.2.4. Tạo lớp phủ bảo vệ.....	8
1.2.5. Phương pháp điện hóa .....	8
1.3. SỬ DỤNG CÁC CHẤT ỨC CHẾ BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN KIM LOẠI.....	8
1.3.1. Giới thiệu về chất ức chế chống ăn mòn kim loại.....	8
1.3.2. Phân loại chất ức chế ăn mòn kim loại .....	9
1.3.3. Sử dụng hỗn hợp chất ức chế ăn mòn kim loại .....	11
1.4 CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU ĂN MÒN VÀ ỨC CHẾ ĂN MÒN KIM LOẠI.....	14
1.4.1. Phương pháp trọng lượng.....	14

1.4.2. Phương pháp phân tích .....	15
1.4.3. Phương pháp quan sát.....	16
1.4.4. Các phương pháp điện hóa.....	17
CHƯƠNG 2: PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM .....	23
2.1. HÓA CHẤT, DỤNG CỤ, THIẾT BỊ .....	23
2.1.1. Hóa chất.....	23
2.1.2. Dụng cụ .....	23
2.1.3. Thiết bị.....	23
2.2. CÔNG TÁC CHUẨN BỊ .....	24
2.2.1. Chuẩn bị mẫu nghiên cứu.....	24
2.2.2. Chuẩn bị dung dịch nghiên cứu.....	25
2.3. THỰC NGHIỆM NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG VÀ ỨNG DỤNG .....	26
2.3.1. Phương pháp tổn hao khối lượng và quan sát bề mặt .....	26
2.3.2. Phương pháp phân tích: Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) ..	27
2.3.3. Thực nghiệm theo phương pháp điện hóa.....	30
2.3.4. Thử nghiệm sử dụng hỗn hợp ứng dụng là phụ gia màng sơn. ....	31
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....	32
3.1. KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG ỨNG DỤNG THÉP CT3 TRONG MÔI TRƯỜNG AXIT CỦA CAFFEINE.....	32
3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ caffeine .....	32
3.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ .....	40
3.1.3. Ảnh hưởng của thời gian thử nghiệm .....	41
3.1.4. Ảnh hưởng của nồng độ axit và loại axit .....	44
3.2. KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG ỨNG DỤNG THÉP CT3 TRONG DUNG DỊCH HCl 0,001N CỦA HỖN HỢP CAFFEINE VỚI CATION $Mn^{2+}$ HOẶC $Zn^{2+}$ ..	45
3.2.1. Khả năng ứng dụng ứng dụng của $Mn^{2+}$ và $Zn^{2+}$ độc lập.....	45
3.2.2. Khả năng ứng dụng ứng dụng của hỗn hợp caffeine với ion $Mn^{2+}$ hoặc $Zn^{2+}$ .....	47

3.3. KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN THÉP CT3 TRONG DUNG DỊCH HCl 1N CỦA HỖN HỢP CAFFEINE VỚI ANION Br <sup>-</sup> HOẶC I <sup>-</sup> .....	49
3.3.1. Ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl của anion Br <sup>-</sup> và hỗn hợp caffeine – Br <sup>-</sup> .....	49
3.3.2. Ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của hỗn hợp caffeine – I <sup>-</sup> .....	52
3.4. NGHIÊN CỨU CƠ CHÈ VÀ ĐẶC TRƯNG NHIỆT ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH ỨC CHẾ ĂN MÒN THÉP CT3 TRONG MÔI TRƯỜNG AXIT .....	55
3.4.1. Cơ chế hấp phụ của chất ức chế .....	55
3.4.2. Nhiệt, động học quá trình hấp phụ và quá trình ăn mòn khi dung dịch làm việc có mặt caffeine .....	59
3.4.3. Nghiên cứu hoạt động điện hóa của hệ ức chế ăn mòn caffeine - anion .....	62
3.5. BƯỚC ĐẦU ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG SỬ DỤNG HỖN HỢP ỨC CHẾ CAFFEINE – I <sup>-</sup> LÀM PHỤ GIA MÀNG SƠN. ....	65
KẾT LUẬN .....	67
TÀI LIỆU THAM KHẢO .....	68

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ VIẾT TẮT

Ký hiệu	Ý nghĩa
AAS	Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử Atomic Absorption Spectrometric
$E_{am}$	Thế ăn mòn
$R_p$	Điện trở phân cực
C5Br	hỗn hợp caffeine nồng độ 5,00 g/l và $Br^-$ các nồng độ khác nhau
I0,5C	hỗn hợp $I^-$ nồng độ 0,50 g/l và caffeine các nồng độ khác nhau
I1C	hỗn hợp $I^-$ nồng độ 1,00 g/l và caffeine các nồng độ khác nhau
I2,5C	hỗn hợp $I^-$ nồng độ 2,50 g/l và caffeine các nồng độ khác nhau
I5C	hỗn hợp $I^-$ 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	

## DANH MỤC BẢNG

<b>Bảng 2.1:</b> <i>Pha chế các dung dịch ức chế độc lập</i> .....	25
<b>Bảng 2.2:</b> <i>Pha chế 100ml dung dịch ức chế hỗn hợp</i> .....	26
<b>Bảng 2.3:</b> <i>Các thông số của phép đo xác định hàm lượng sắt trong dung dịch bằng phép đo AAS</i> .....	28
<b>Bảng 3.1:</b> <i>Các thông số quá trình thử nghiệm ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 1N có mặt caffeine nồng độ khác nhau theo phương pháp tổn hao khối lượng</i> .....	32
<b>Bảng 3.2:</b> <i>Các đặc trưng quá trình ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 1N có mặt caffeine nồng độ khác nhau ở 25°C theo phương pháp điện hóa</i> ....	34
<b>Bảng 3.3:</b> <i>Các đặc trưng quá trình ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 1N có mặt caffeine nồng độ khác nhau ở 25°C theo phương pháp tổng trở</i> ....	36
<b>Bảng 3.4 :</b> <i>Kết quả EDS bề mặt thép CT3 ngâm trong dung dịch HCl 1N có và không có mặt caffeine 3,00 g/l sau 1 giờ ngâm ở 25°C</i> .....	38
<b>Bảng 3.5:</b> <i>Đánh giá tốc độ ăn mòn và hiệu quả bảo vệ thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của caffeine theo phương pháp phân tích phổ AAS</i> .....	39
<b>Bảng 3.6:</b> <i>Độ hấp thụ và nồng độ sắt của dung dịch sắt chuẩn 0,5 ppm đo lặp lại</i> .....	39
<b>Bảng 3.7:</b> <i>Các đặc trưng quá trình ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 1N có mặt caffeine nồng độ 3,00 g/l ở nhiệt độ khác nhau</i> .....	41
<b>Bảng 3.8:</b> <i>Các đặc trưng quá trình ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 1N có mặt caffeine nồng độ 3,00 g/l theo thời gian</i> .....	42
<b>Bảng 3.9:</b> <i>Đánh giá tốc độ ăn mòn và hiệu quả bảo vệ thép CT3 trong dung dịch HCl 0,001N của caffeine theo phương pháp phân tích phổ AAS</i> .....	45
<b>Bảng 3.10:</b> <i>Hiệu quả ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 0,001N khi có mặt các chất ức chế độc lập <math>Mn^{2+}</math> và <math>Zn^{2+}</math> ở các nồng độ khác nhau</i> ..	46
<b>Bảng 3.11:</b> <i>Hiệu quả ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 0,001N khi có mặt hỗn hợp chất ức chế caffeine 3,00 g/l và <math>Mn^{2+}</math> ở các nồng độ khác nhau</i> .....	47



<b>Bảng 3.12:</b> <i>Hiệu quả ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của Br<sup>-</sup> ở các nồng độ khác nhau .....</i>	49
<b>Bảng 3.13:</b> <i>Hiệu quả ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của hỗn hợp caffeine - bromua .....</i>	50
<b>Bảng 3.14:</b> <i>Hiệu quả ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của dung dịch iodua và của hỗn hợp cafeine - iodua .....</i>	53

## DANH MỤC HÌNH

<b>Hình 1.1:</b> Sơ đồ ăn mòn điện hoá của kim loại trong dung dịch chất điện li ....	4
<b>Hình 1.2:</b> Cấu tạo của kính hiển vi điện tử quét SEM .....	17
<b>Hình 1.3:</b> Đường phân cực E-I .....	18
<b>Hình 1.4:</b> Đường cong phân cực (E-logi) .....	18
<b>Hình 1.5:</b> Áp dụng đường phân cực tuyến tính dòng thế.....	19
<b>Hình 1.6:</b> Điện trở phân cực tính từ thực nghiệm .....	19
<b>Hình 1.7:</b> Biểu diễn hình học các phần tử phức .....	20
<b>Hình 1.8:</b> Mạch tương đương trong phổ tổng trở .....	21
<b>Hình 1.9:</b> Tổng trở trên mặt phẳng phức .....	22
<b>Hình 2.1:</b> Cấu tạo điện cực làm việc.....	24
<b>Hình 2.2:</b> Mẫu thử nghiệm ăn mòn theo phương pháp tổn hao khối lượng và quan sát bề mặt .....	24
<b>Hình 2.3:</b> Ngâm mẫu thử nghiệm ăn mòn theo phương pháp tổn hao khối lượng, phương pháp phân tích và phương pháp quan sát bề mặt vi mô .....	26
<b>Hình 3.1:</b> Đường cong phân cực dạng log của thép CT3 trong dung dịch HCl 1N có mặt caffeine ở các nồng độ khác nhau .....	33
<b>Hình 3.2:</b> Phổ tổng trở (a) và mạch tương đương (b) thép CT3 trong dung dịch HCl 1N có mặt caffeine nồng độ khác nhau ở 25°C .....	35
<b>Hình 3.3:</b> Ảnh chụp bề mặt thép CT3 ngâm trong dung dịch HCl 1N (a,b) có mặt caffeine 3,00 g/l (c,d) sau 1 giờ ngâm ở 25°C.....	37
<b>Hình 3.4:</b> Đường chuẩn xác định hàm lượng sắt theo phương pháp AAS .....	38
<b>Hình 3.5:</b> Đường cong phân cực dạng log của thép CT3 trong dung dịch HCl 1N không và có mặt caffeine 3,00 g/l ở các nhiệt độ khác nhau. ....	40
<b>Hình 3.6:</b> Đường cong phân cực dạng log của thép CT3 trong dung dịch HCl 1N có mặt caffeine 3,00 g/l ở các thời gian thử nghiệm khác nhau .....	41
<b>Hình 3.7:</b> 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.....	42

<b>Hình 3.8:</b> Phổ tổng trở của thép CT3 trong dung dịch HCl 1N (a) có mặt caffeine 3,00 g/l (b) ở các thời gian ngâm mẫu khác nhau .....	43
<b>Hình 3.9:</b> Hiệu suất bảo vệ thép CT3 trong môi trường HCl 0,001N khi có mặt ion $Mn^{2+}$ hoặc ion $Zn^{2+}$ ở các nồng độ khác nhau. ....	46
<b>Hình 3.10:</b> Hiệu suất bảo vệ thép CT3 trong môi trường HCl 0,001N của hỗn hợp caffeine 3,00 g/l với các ion kim loại $Mn^{2+}$ hoặc $Zn^{2+}$ .....	48
<b>Hình 3.11:</b> Hiệu quả bảo vệ thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của bromua	50
<b>Hình 3.12:</b> Hiệu quả bảo vệ thép CT3 trong môi trường HCl 1N của hỗn hợp caffeine 5,00 g/l – bromua .....	51
<b>Hình 3.13:</b> Ảnh SEM mẫu thép CT3 trong dung dịch HCl 1N khi không và có mặt hỗn hợp caffeine 5,00 g/l + $Br^-$ 5,00 g/l .....	54
<b>Hình 3.14:</b> 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 <sup>0</sup> C .....	54
<b>Hình 3.15:</b> Mô hình tương tác giữa chất bị hấp phụ với bề mặt kim loại .....	57
<b>Hình 3.16:</b> 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 .....	58
<b>Hình 3.17:</b> 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.....	61
<b>Hình 3.18:</b> 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 .....	62
<b>Hình 3.19:</b> 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 .....	64
<b>Hình 3.20:</b> 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 .....	64
<b>Hình 3.21:</b> Bề mặt màng sơn trước thử nghiệm .....	65

<b>Hình 3.22:</b> Các dấu hiện trên bề mặt mẫu ngâm trong dung dịch axit HCl 1N theo thời gian.....	65
<b>Hình 3.23:</b> Các dấu hiện trên bề mặt mẫu ngâm trong dung dịch NaCl 3% theo thời gian.....	66

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

## THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

### 1. Thông tin chung

- Tên đề tài: *Sử dụng kết hợp caffeine với một số chất vô cơ ức chế ăn mòn thép thường trong môi trường axit*

- Mã số: **DH2015-TN06-07**

- Chủ nhiệm: TS. Trương Thị Thảo

- Tổ chức chủ trì: Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên

- Thời gian thực hiện: 01/2015 – 12/2016

### 2. Mục tiêu:

- 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. Tính mới, tính sáng tạo.

#### Điểm mới của đề tài:

- Đây là đề tài đầu tiên ở Việt Nam tiến hành nghiên cứu về khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch axit bằng caffeine và hỗn hợp chất hữu cơ (caffeine) với các ion vô cơ (Zn, Mn, Br, I).

- Các kết quả nghiên cứu cho thấy: Với hỗn hợp Caffeine –  $Zn^{2+}$  ( $Mn^{2+}$ ,  $Br^-$ ), khi nồng độ các chất kết hợp sử dụng đạt một giá trị ngưỡng nào đó (nồng độ ion > 1,00 g/l), thì hiệu quả bảo vệ đều tăng đáng kể so với khi sử dụng độc lập. Với hỗn hợp Caffeine –  $I^-$ , sự cộng hưởng tác dụng ức chế ăn mòn thể hiện ở mọi nồng độ kết hợp và hiệu quả cao khi caffeine từ 1,00 g/l trở lên (theo phương pháp phân tích là trên 80%, theo phương pháp điện hóa là trên 90%).

#### 4. Kết quả nghiên cứu

4.1. 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> loãng.

4.2. Đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch axit của hỗn hợp caffeine với cation Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, với anion Br<sup>-</sup> và I<sup>-</sup>.

a) Khả năng ức chế ăn mòn của Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Br<sup>-</sup> hay I<sup>-</sup> đều không cao, dưới 70%. Caffeine cũng chỉ đạt khoảng 70% ở nồng độ 3,00 g/l.

b) Khi sử dụng kết hợp Mn<sup>2+</sup> hoặc Zn<sup>2+</sup> với caffeine 3,00 g/l, ở hiệu quả bảo vệ của hỗn hợp caffeine – Mn<sup>2+</sup> thấp hơn hỗn hợp caffeine – Zn<sup>2+</sup>. Khả năng cộng hưởng chỉ xảy ra ở nồng độ cation từ 1,0 g/l trở lên. Hiệu quả bảo vệ cao nhất đạt 89% bởi hỗn hợp caffeine 3,00 g/l với Zn<sup>2+</sup> 2,50 g/l.

c) Hỗn hợp caffeine – bromua có hiệu quả bảo vệ tăng dần khi nồng độ Br<sup>-</sup> tăng dần nhưng tính cộng hưởng cũng chỉ rõ nét khi nồng độ Br<sup>-</sup> lớn hơn 1,00 g/l. Hiệu quả bảo vệ cao nhất của hỗn hợp mới là 83% ở nồng độ Br<sup>-</sup> 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, hiệu quả bảo vệ của hỗn hợp theo phương pháp phân tích đạt trên 80% với các hỗn hợp có thành phần từ 1,00 g/l trở lên. Đặc biệt các hỗn hợp với I<sup>-</sup> 5,00 g/l thì đều gây hiện tượng thụ động hóa anot.

4.3. 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 ( $\Delta G$  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.

4.4. 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.

## 5. Sản phẩm

### 5.1. Sản phẩm khoa học

**Có 04 bài báo đăng trên tạp chí khoa học và 02 bài báo đăng trên Hội nghị**

1. **Truong Thi Thao**, Dinh Thi Kim Dung (2016), “Investigate the corrosion inhibitive ability of caffeine for CT3 steel in 1M HCl solution by EIS technique”, *VNU Journal of Sciences and technology*, Vol 32, N2, pp. 65-70
2. **Truong Thi Thao**, Hoang Thi Phuong Lan, Ngo Thi Dung Thuy (2016), “A study on the corrosive inhibition ability of CT3 steel in 1 M HCl solution by caffeine and some characteristics of the inhibition process”, *Vietnam J. Chemistry*, 54(6), pp. 742-746
3. **Truong Thi Thao** (2017), “Study the corrosion inhibition of mix of caffeine and 1.0 g/l Iodide for CT3 steel in 1 M HCl solution by electrochemical methods”, *VNU Journal of Sciences and technology*, Vol.33, N.3, pp. 105-111.
4. **Truong Thi Thao**, Bui Duc Dan (2018), “The corrosion inhibition of mix of caffeine and bromine for CT3 steel in 1N HCl solution”, *Vietnam J. Chemistry*, 56(3E12), pp. 312-317.

**Có 02 bài báo đăng trên Hội nghị khoa học**

5. Nguyễn Thị Thu Hương, **Trương Thị Thảo** (2017), “Ứng dụng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1M của bromua và hỗn hợp caffeine – bromua”, *Hội nghị Khoa học trẻ, trường ĐH Khoa học lần thứ hai*, tr. 39-45.
6. Lê Thị Huyền, **Trương Thị Thảo** (2017), “Ứng dụng phương pháp trắc quang đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1M của hỗn hợp caffeine – iodua”, *Hội nghị Khoa học trẻ, trường ĐH Khoa học lần thứ hai*, tr. 46-53.

### 5.2. Sản phẩm đào tạo

**- Hướng dẫn 03 Đề tài SV NCKH**

1. **Ngô Thị Trang (2015)**, *Đánh giá khả năng chống ăn mòn thép CT3 của hỗn hợp KI và caffeine (tách từ chè xanh Thái Nguyên) bằng phương pháp điện hóa*, Đề tài SV NCKH, trường ĐH Khoa học, Đại học Thái Nguyên

**2. Lê Thị Huyền (2016),** *Đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1M của hỗn hợp caffeine thiên nhiên và muối bromua bằng phương pháp điện hóa,* Đề tài SV NCKH, trường ĐH Khoa học, Đại học Thái Nguyên

**3. Nguyễn Thị Thu Hương (2016),** *Đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1M của hỗn hợp caffeine và muối iotua bằng phương pháp phân tích,* Đề tài SV NCKH, trường ĐH Khoa học, Đại học Thái Nguyên

**- Hướng dẫn 02 LVThS đã bảo vệ thành công:**

**1. Trần Thị Phương Nga (2016),** *Đánh giá khả năng hạn chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường axit loãng của hỗn hợp caffeine thiên nhiên với ion  $Zn^{2+}$  hoặc ion  $Mn^{2+}$  bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử,* Luận văn Thạc sỹ, trường ĐH Khoa học, Đại học Thái Nguyên.

**2. Bùi Đức Dân (2018),** *Phân tích đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường axit HCl của hỗn hợp I hoặc Br<sup>-</sup> với caffeine bằng các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại,* Luận văn Thạc sỹ, trường ĐH Khoa học, Đại học Thái Nguyên.

**6. Phương thức chuyển giao, địa chỉ ứng dụng, tác động và lợi ích mang lại của kết quả nghiên cứu**

- Khả năng áp dụng: Cung cấp cơ sở khoa học và số liệu thực nghiệm về hỗn hợp ức chế ăn mòn nghiên cứu.

- Phương thức chuyển giao kết quả nghiên cứu: cung cấp tài liệu tham khảo cho các nghiên cứu về ăn mòn và ức chế ăn mòn kim loại cho học viên, sinh viên.

*Ngày tháng năm 2018*

**Tổ chức chủ trì**  
(Ký, họ và tên, đóng dấu)

**Chủ nhiệm đề tài**  
(Ký, họ và tên)

**TS. Trương Thị Thảo**



## INFORMATION ON RESEARCH RESULTS

### 1. General information

Project title: Using mixture of caffeine and some inorganic ions inhibit the corrosion of mild steel in the acid environment

Code number: **DH2015-TN06-07**

Coordinator: PhD. Truong Thi Thao

Implementing institution: TNU- University of Sciences

Duration: from 01/2015 to 12/2016

### 2. Objective(s):

- Investigation on the ability of corrosive inhibition for CT3 steel in acid environment by caffeine.
- Investigation on the ability of corrosive inhibition for CT3 steel in acid environment by some systems: caffeine –  $Mn^{2+}$ , caffeine –  $Zn^{2+}$ , caffeine –  $I^-$ , caffeine –  $Br^-$ .
- Choose the best system to study the inhibitive corrosion mechanism.
- Choose the best system to tested as an anti-corrosion additive in paint film..

### 3. Creativeness and innovativeness:

- This is the first report in Vietnam about the inhibitive corrosion potential for corrosion of CT3 steel in acidic solutions by caffeine and mixture of caffeine with with some inorganic ions (Zn, Mn, Br, I).

- The results showed that Caffeine -  $Zn^{2+}$  ( $Mn^{2+}$ ,  $Br^-$ ) mixture, when concentration of used compounds reached a certain threshold value (ion concentration of ions > 1.0 g/l), the protection effect is increased as compared to independent component. With a Caffeine- $I^-$  mixture, the corrosion inhibition effect at all combined concentrations are higher than independent component; at the concentration of caffeine is from 1.0 g/l, the inhibitive corrosion potential by analytical methods is more than 80% , by electrochemical method is over 90%.

### 4. Research results:

4.1. The inhibitive ability of caffeine for corrosion of CT3 steel in acidic solutions has been studied in detail: Inhibition efficiency increases with the rise in caffeine concentration, Inhibition efficiency max is approximately 83 % at concentration of

caffeine 3.00 g/L ( by electrochemical method, and 70% according to analytical methods); As temperature increases from 298 to 318 K, the inhibition efficiency is relatively stable: decreases slightly from 83.27 % down 78.5 %; IE (5) of caffeine 3.00 g/l maintained relatively steady within 10 days.

4.2. Evaluation of corrosive inhibition for CT3 steel in acid solution of mixture of caffeine with  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  cation and with  $Br^-$  anions by analytical methods:

a) The corrosive inhibition power of  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Br^-$  or  $I^-$  are not high, only  $I^-$  is approximately 70%.

b) When combining  $Mn^{2+}$  or  $Zn^{2+}$  with 3.00 g/l caffeine:

- The inhibitiive effect of the caffeine- $Mn^{2+}$  mixture is lower than the caffeine- $Zn^{2+}$  mixture.

- The highest inhibitive effect is about 89% by caffeine- 2,5 g/l  $Zn^{2+}$  mixture.

- The resonance only occurs at certain concentrations: the concentration of cation is from 1.00 g/l.

c) The inhibition effect of caffeine-bromide mixture increases as the  $Br^-$  concentration increases but the resonance is also apparent when the  $Br^-$  concentration is greater than 1.00 g / l. The highest inhibition effect of the mixture is 83% at  $Br^-$  5.00 g/l.

d) Mixture of caffeine - iodide exhibits clear resonance: at all research concentrations, the inhibition effect for CT3 steel in HCl 1N solution of the mixture is higher than when used independently of each substance, the inhibition effect of all mixture of caffeine from 1.00 g/l and iodide from 1.00 g/l are higher than 80% ( by analytical method), especially the mixture with  $I^-$  5.00 g/l all cause anod passive.

4.3. The mechanism of corrosive inhibition of inhibitors for CT3 steel in HCL 1N solution has been studied: Mechanism of corrosion inhibition is physical adsorption, obeys the Langmuir adsorption isotherm. The adsorption of caffeine onto steel surface is physical adsorption, spontaneous and exothermic. The value activation energy of corrosion process increases when present caffeine in solution proved corrosion occurs more difficult, requiring higher energy.

4.4. Initially evaluating the possibility of using caffeine-iodide mixture as an additive to the paint film, the longevity of films in 1M HCl and 3% NaCl solutions increased almost twice.

## 5. Products:

### 5.1. Scientific publications:

There are 04 published paper:

1. **Truong Thi Thao**, Dinh Thi Kim Dung (2016), “Investigate the corrosion inhibitive ability of caffeine for CT3 steel in 1m HCl solution by EIS technique”, *VNU Journal of Sciences and technology*, Vol 32, N2, pp. 65-70
2. **Truong Thi Thao**, Hoang Thi Phuong Lan, Ngo Thi Dung Thuy (2016), “A study on the corrosive inhibition ability of CT3 steel in 1 M HCl solution by caffeine and some characteristics of the inhibition process”, *Vietnam J. Chemistry*, 54(6), pp. 742-746
3. **Truong Thi Thao** (2017), “Study the corrosion inhibition of mix of caffeine and 1.0 g/l Iodide for CT3 steel in 1 M HCl solution by electrochemical methods”, *VNU Journal of Sciences and technology*, Vol.33, N.3, pp. 105-111.
4. **Truong Thi Thao**, Bui Duc Dan (2018), “The corrosion inhibition of mix of caffeine and bromine for CT3 steel in 1N HCl solution, *Vietnam J. Chemistry*”, 56(3E12), pp. 312-317.

There are 02 reports at scientific conferences:

5. Nguyen Thi Thu Huong, **Truong Thi Thao** (2017), “Application of atomic absorption spectrometry method to evaluate the corrosive inhibition potential for CT3 steel in 1M HCl solution by caffeine-bromide mixtures”, *Second Scientific Conference, University of Science, Thai Nguyen University*, pp. 39- 45.
6. Le Thi Huyen, **Truong Thi Thao** (2017), “Application of UV-VIS absorption spectrometry to evaluate the potential corrosive inhibition potential for CT3 steel in 1M HCl solution by caffeine-iodide mixtures”, *Second Scientific Conference, University of Science, Thai Nguyen University*, pp. 46-53.

### 5.2. Training results:

#### - 03 scientific research student:

1. **Ngo Thi Trang (2015)**, *Evaluated the the corrosive inhibition potential for CT3 steel in 1M HCl solution by mixture of KI and caffeine (extracted from Thai Nguyen green tea) by electrochemical method*, Student study topics scientific, TNUS.

**2. Le Thi Huyen (2016)**, *Evaluated the the corrosive inhibition potential for CT3 steel in 1M HCl solution by mixture of natural caffeine and bromua by electrochemical method*, Student study topics scientific, TNUS.

**3. Nguyen Thi Thu Huong (2016)**, *Evaluated the the corrosive inhibition potential for CT3 steel in 1M HCl solution by mixture of caffeine and iodide by analytical method*, Student study topics scientific, TNUS.

**- 02 master thesis:**

**1. Tran Thi Phuong Nga (2016)**, *Evaluated the the corrosive inhibition potential for CT3 steel in 1M HCl solution by mixture of natural caffeine and  $Zn^{2+}$  or  $Mn^{2+}$  cation by atomic absorption spectrometry method*, Master thesis, TNUS.

**2. Bui Duc Dan (2018)**, *Analysis and evaluation of corrosive inhibition potential of mixture of  $I^-$  or  $Br^-$  with caffeine for CT3 steel in the acidic HCl environment by modern physico-chemical methods*, Master thesis, TNUS.

**6. Transfer alternatives, application institution, impacts and benef results:**

- Ability to apply: Providing scientific basic and detailed empirical data on the corrosive inhibition by mixture of caffeine and inorganic ions ( $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ).
- Procedure transfer research results: providing references for studying corrosion àn corrosive inhibition.

## 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, caffeine 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 [22,24,81,82] đã cho thấy caffeine có khả năng ức chế ăn mòn thép. 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, v.v...

- Nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường axit HCl 1N 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..

## CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

### 1. 1. TỔNG QUAN VỀ ĂN MÒN KIM LOẠI

#### 1.1.1 Định nghĩa ăn mòn kim loại

Có nhiều cách định nghĩa ăn mòn kim loại [1-5,26,39,66]:

*Sự ăn mòn kim loại là quá trình làm giảm chất lượng và tính chất của kim loại do sự tương tác của chúng với môi trường xâm thực gây ra.*

*Hoặc, Ăn mòn kim loại là một phản ứng không thuận nghịch xảy ra trên bề mặt giới hạn giữa vật liệu kim loại và môi trường xâm thực được gắn liền với sự mất mát hoặc tạo ra trên bề mặt kim loại một thành phần nào đó do môi trường cung cấp.*

Nếu xem hiện tượng ăn mòn kim loại xảy ra theo cơ chế điện hoá thì sự ăn mòn kim loại có thể định nghĩa như sau: *Ăn mòn kim loại là một quá trình xảy ra phản ứng oxi hoá khử trên mặt giới hạn tiếp xúc giữa kim loại và môi trường chất điện li, nó gắn liền với sự chuyển kim loại thành ion kim loại đồng thời kèm theo sự khử một thành phần của môi trường và sinh ra một dòng điện.*

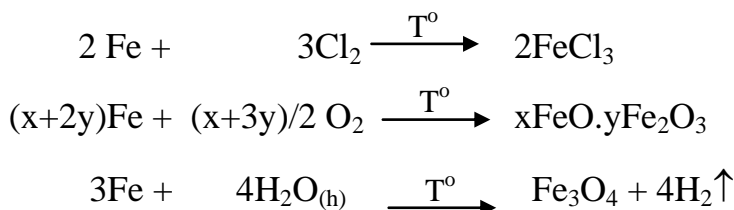
#### 1.1.2 Phân loại ăn mòn kim loại

Có nhiều cách phân loại ăn mòn kim loại [1-5, 26,39,66]:

##### a) Phân loại theo bản chất quá trình.

Theo bản chất quá trình, ăn mòn thường chia hai loại:

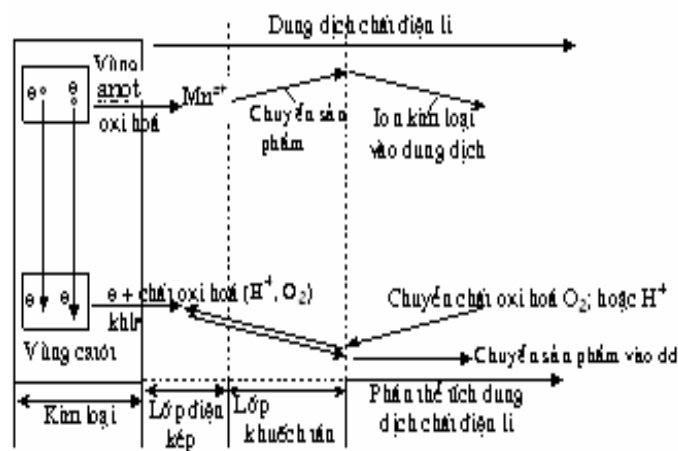
**Ăn mòn hoá học:** Ăn mòn hoá học là sự phá huỷ kim loại hoặc hợp kim do kim loại phản ứng với các chất khí (O<sub>2</sub>; Cl<sub>2</sub>...) và hơi nước ở nhiệt độ cao.



Bản chất của ăn mòn hoá học là quá trình oxi hoá khử, trong đó các electron của kim loại được chuyển trực tiếp đến các chất ôxi hóa trong môi trường.

**Ăn mòn điện hoá:** Ăn mòn điện hoá là quá trình phá huỷ kim loại tự diễn biến khi kim loại tiếp xúc với dung dịch điện li làm phát sinh dòng điện giữa vùng anot và vùng catot.

Bản chất của ăn mòn điện hoá là một quá trình oxi hoá khử xảy ra trên bề mặt giới hạn hai pha kim loại/dung dịch điện li. Khi đó kim loại bị hoà tan ở vùng anot kèm theo phản ứng giải phóng  $H_2$  hoặc tiêu thụ  $O_2$  ở vùng catot, đồng thời sinh ra dòng điện tạo thành một pin điện khép kín (Hình 1.1).



**Hình 1.1:** Sơ đồ ăn mòn điện hoá của kim loại trong dung dịch chất điện li [3]

Để xảy ra ăn mòn điện hóa, ba yếu tố cần thiết là: Dung dịch điện ly, anot và catot.

\* **Anot** : Anot là khu vực mà tại đó kim loại bị ăn mòn hay kim loại bị hòa tan (quá trình oxi hoá):  $M \rightarrow M^{n+} + ne$

Tại anot, kim loại chuyển thành ion tách khỏi bề mặt kim loại đi vào dung dịch và để lại electron trên bề mặt kim loại. Do đó, bề mặt kim loại dư điện tích âm hơn. Các electron ở vùng anot được chuyển dần đến vùng catot.

\* **Catot**: Catot là nơi xảy ra sự tiêu thụ electron (quá trình khử) bởi các tác nhân oxi hóa:  $Ox + ne \rightarrow \text{sản phẩm}$

Nếu quá trình catot hay trong dung dịch điện ly xuất hiện các ion có khả năng tạo kết tủa với cation kim loại bị hòa tan thì sẽ xảy ra kết tủa sản phẩm ăn mòn trên bề mặt kim loại.





## **b) Phân loại theo đặc trưng phá hủy bề mặt:**

### ***Ăn mòn đều***

Ví dụ: sự ăn mòn thép cacbon trong khí quyển, sự ăn mòn kẽm trong môi trường axit là các quá trình ăn mòn đều.

### ***Ăn mòn cục bộ***

Ăn mòn cục bộ bao gồm các dạng ăn mòn không đều như ăn mòn điểm, ăn mòn lỗ, ăn mòn vết, ăn mòn hố, ăn mòn ven tinh thể, ăn mòn dưới lớp phủ, v.v...

Một số yếu tố quan trọng gây ăn mòn cục bộ:

- Sự khác nhau: dạng sự khác nhau làm nồng độ oxi không đồng nhất trong pin ăn mòn, tạo ra các khu vực có nồng độ oxi cao hơn hay thấp hơn. Oxi chuyển vào dung dịch nhờ khuếch tán và đối lưu. Vùng giàu oxi hơn sẽ thành catot và vùng ít oxi hơn chuyển thành anot và gây ra ăn mòn.

- Giá trị pH trên các vùng khác nhau.

- Tăng tỉ lệ diện tích khu vực catot/anot

- Tính chất và ảnh hưởng của sản phẩm ăn mòn, tạp chất ô nhiễm trong dung dịch.

- Thế áp dụng.

- Nhiệt độ.

- Thành phần khối dung dịch.

- Thành phần và vi cấu trúc của hợp kim.

- Thành phần, cấu trúc màng ôxit.

- Dạng hình học của vật liệu.

## **c) Phân loại theo môi trường ăn mòn:**

### ***Ăn mòn trong đất***

### ***Ăn mòn trong môi trường khí***

### ***Ăn mòn trong chất điện giải***

### ***Ăn mòn trong môi trường biển***

.....

### 1.1.3. Khái quát về thép

Thép là hợp kim của sắt (Fe) với cacbon (C) từ 0,02 đến 2,06% theo trọng lượng và một số nguyên tố hoá học khác (Mn, Cr, Ni...) [3,6,7,10].

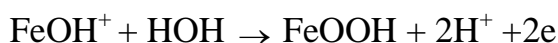
Số lượng khác nhau của các nguyên tố và tỷ lệ của chúng trong thép nhằm mục đích kiểm soát các mục tiêu chất lượng như: độ cứng, độ đàn hồi, tính dễ uốn và sức bền kéo đứt. Hàm lượng các nguyên tố khác nhau tạo ra loại thép khác nhau.

#### a) Sự ăn mòn thép cacbon

Thép cacbon là thép có hai thành phần chính là sắt và cacbon, hàm lượng các nguyên tố khác có mặt không đáng kể. Thép cacbon được chia thành thép mềm (thép cacbon thấp, % $m_C \leq 0,29\%$ ), thép cacbon trung bình (% $m_C \leq 0,59\%$ ), thép cacbon cao (% $m_C \leq 0,99\%$ ), thép cacbon đặc biệt (% $m_C = 1 \div 2\%$ ). Đây là loại vật liệu được dùng phổ biến trong xây dựng.

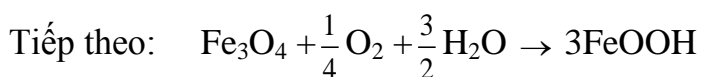
Trong không khí ẩm, ở nhiệt độ thường (trên bề mặt thép có màng nước) quá trình ăn mòn xảy ra theo cơ chế điện hoá:

Phản ứng anot:



Phản ứng này không chế sự ăn mòn thép trong khí quyển.

Phản ứng catot:



Trong không khí,  $\text{FeOH}^+$  và  $\text{OH}^-$  tác dụng với oxi và nước tạo thành hydrôxit, ôxit sắt (II) và ôxit sắt (III) và chúng tạo thành lớp rỉ sắt. Theo thời gian rỉ sắt phát triển thành các lớp xốp và làm giảm tốc độ ăn mòn thép. Nếu trong không khí có tạp chất, ví dụ:  $\text{Cl}^-$  ở vùng ven biển, sự hấp thụ  $\text{Cl}^-$  của các lớp rỉ làm thay đổi hình thái lớp rỉ, đôi khi làm tăng tốc độ ăn mòn thép [33, 82].

Trong môi trường axit, tốc độ ăn mòn thép phụ thuộc vào phản ứng catot và thép bị ăn mòn đáng kể nếu không được bảo vệ

## **b) Sự ăn mòn thép hợp kim thấp**

Thép hợp kim thấp gồm sắt và một lượng nhỏ khoảng dưới 2% các nguyên tố hợp kim Cu, Ni, Cr, P: có độ bền chống ăn mòn cao đối với môi trường ăn mòn khí quyển.

Trên bề mặt của thép hợp kim thấp tạo ra lớp ôxit  $Fe_3O_4$  có cấu trúc sít chặt ngăn cản sự tác động của môi trường làm giảm quá trình rỉ hoá tiếp theo. Lớp bảo vệ này bền trong môi trường khí quyển hay khi thay đổi thời tiết. Thép này được gọi là “thép thời tiết” và được dùng rộng rãi trong công nghiệp.

Khi có mặt ion  $Cl^-$  trong các vùng khí hậu biển và ven biển hoặc khi nhúng vào nước, lớp ôxit này không bền vững. Trong điều kiện khí hậu biển thường sử dụng thép hợp kim hoá chứa các nguyên tố Ni, Cr, hoặc Mo.

Thép hợp kim thấp nhạy cảm với hiện tượng ăn mòn nứt khi tiếp xúc với các môi trường chứa các ion  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ , và  $NH_3$  lỏng.

## **1.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN KIM LOẠI**

Nghiên cứu các biện pháp chống ăn mòn kim loại nhằm mục đích nâng cao tuổi thọ các cấu kiện, các công trình và thiết bị có ý nghĩa khoa học và đặc biệt đem lại hiệu quả kinh tế đáng kể. Các biện pháp đã và đang áp dụng hiện nay [1-5,39] gồm:

### **1.2.1. Thiết kế hợp lý**

Để hạn chế ăn mòn, trong quá trình thiết kế và lắp ráp cần tuân thủ các quy tắc sau:

- Tránh tạo nên các vùng có tính chất khác nhau, kể cả các vùng có tính chất khác nhau cục bộ về nhiệt độ, áp suất, tiếp xúc với các dung dịch có nồng độ khác nhau. Tránh tạo nên các khe, các rãnh đọng nước.

- Có những phần thiết kế bắt buộc phải dùng các vật liệu dễ bị ăn mòn trong điều kiện vận hành, khi thiết kế phải lưu ý biện pháp thay thế hoặc sửa chữa

- Nhà chế tạo phải tuân thủ nghiêm ngặt, không được tùy tiện thay đổi phương án thiết kế nếu chưa có đầy đủ yếu tố về phương diện ăn mòn.

### **1.2.2 Lựa chọn vật liệu thích hợp**

Hiện nay có rất nhiều loại vật liệu với các tính chất khác nhau trong các môi trường làm việc khác nhau. Tùy theo môi trường làm việc sẽ có sự lựa chọn

loại vật liệu tối ưu nhất. Có thể kể ra các vật liệu chính hiện nay là: Thép cacbon; Thép hợp kim thấp; Thép không gỉ; đồng và các hợp kim đồng; titan và hợp kim titan; niken và hợp kim niken; ...

### 1.2.3. Xử lý môi trường

Có hai hướng xử lý môi trường thông dụng;

- Loại trừ cấu tử gây ăn mòn có trong môi trường như  $H^+$ ,  $O_2$ , hơi nước,  $NO_x$ ,... bằng các phương pháp vật lý hoặc hóa học.
- Sử dụng chất ức chế ăn mòn: đưa thêm một chất từ bên ngoài vào hệ mà có tác dụng làm giảm quá trình ăn mòn.

### 1.2.4. Tạo lớp phủ bảo vệ

Biện pháp này nhằm ngăn cách kim loại tiếp xúc với môi trường ăn mòn bằng các lớp phủ. Các lớp phủ thường dùng là lớp phủ kim loại, ví dụ kẽm trên nền thép; lớp phủ vô cơ: lớp muối photphat các kim loại Mn, Fe, Zn,... lên trên nền thép; lớp phủ phi kim loại như sơn, vecni, tráng men, polyme,...

### 1.2.5. Phương pháp điện hóa

Nguyên tắc: dịch chuyển thế về phía âm nằm trong miền thế loại trừ ăn mòn bằng phân cực bởi dòng ngoài hoặc tự phân cực của sự khép kín pin ăn mòn (anot hy sinh), hoặc có thể tạo lớp thụ động trên mặt kim loại bằng sự phân cực anot.

## 1.3. SỬ DỤNG CÁC CHẤT ỨC CHẾ BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN KIM LOẠI

### 1.3.1. Giới thiệu về chất ức chế chống ăn mòn kim loại

Chất ức chế chống ăn mòn là các chất khi thêm một lượng nhỏ vào môi trường làm việc của kim loại, nó sẽ có tác dụng làm giảm đáng kể tốc độ ăn mòn kim loại [35,39]. Từ rất sớm, việc bảo vệ sắt bằng bitum và hắc ín đã được thực hiện bởi người Roman cổ đại.

Chất ức chế ăn mòn được sử dụng rộng rãi để bảo vệ bên trong đường ống, bình chứa thép cacbon, cũng như cho các vật liệu khác như thép hợp kim, các lớp phủ... Các ngành công nghiệp sử dụng ức chế chống ăn mòn kim loại nhiều là: công nghiệp khai thác khí và dầu, tinh chế dầu, sản xuất hoá chất, công nghiệp nặng, xử lý nước, giao thông vận tải, vỏ tàu, cầu đường... Chất ức chế tạo

thành một lớp bảo vệ *in situ* bằng cách phản ứng với dung dịch hay với bề mặt ăn mòn.

Sự ức chế ăn mòn là thuận nghịch và một hàm lượng tối thiểu của hợp chất ức chế phải có mặt để duy trì màng chất ức chế bảo vệ bề mặt. Để duy trì nồng độ tối thiểu chất ức chế cần có sự lưu thông tốt và không có vùng ứ đọng nào trong hệ. Đôi khi người ta sử dụng hỗn hợp hai hay nhiều chất ức chế để tăng hiệu quả bảo vệ. Một số yếu tố như giá cả, lượng, độ an toàn với môi trường, quan trọng nhất là hiệu quả và khả năng dễ ứng dụng cần xem xét khi lựa chọn một chất ức chế [26,35,57].

### **1.3.2. Phân loại chất ức chế ăn mòn kim loại**

Các chất ức chế ăn mòn có thể phân chia như sau [3,75,92]:

#### **1.3.2.1. Chất ức chế thụ động (chất ức chế anot)**

Chất ức chế thụ động đều là các chất ức chế anot. Chúng làm cho đường cong phân cực anot lệch về phía dòng thấp hơn. Chúng có khả năng gây thụ động bề mặt kim loại. Có hai loại chất ức chế thụ động: anion có tính oxi hóa và anion không có tính oxi hóa, Anion có tính oxi hóa có khả năng gây thụ động kim loại khi vắng mặt oxi, tiêu biểu là cromat, nitrit và nitrat. Anion không có tính oxi hóa như photphat, tungstat, molybdat cần có mặt oxi để gây thụ động hóa. Loại chất ức chế này được sử dụng rộng rãi nhất và có hiệu quả ức chế cao hơn hẳn các loại khác. Tuy nhiên, một hạn chế cơ bản là nó đòi hỏi cung cấp nồng độ chất ức chế tối thiểu để duy trì trạng thái thụ động, nếu nồng độ chất ức chế thấp hơn giá trị tối thiểu này thì nó lại gây ra ăn mòn pitting trên kim loại. Ví dụ nitrit ức chế anot cho quá trình ăn mòn thép trong môi trường trung tính.

#### **1.3.2.2. Chất ức chế catot**

Chất ức chế catot làm giảm tốc độ phản ứng catot. Nó cũng có thể kết tủa trên vùng catot làm tăng tổng trở bề mặt và giảm tốc độ khuếch tán. Hoạt động ức chế của chất ức chế catot theo ba cơ chế:

Gây độc catot: Trong trường hợp này, quá trình khử catot bị giảm, ví dụ như cản trở sự tái kết hợp và thoát hydro. Nhưng nó có thể gây giòn, nứt kim loại do hydro nguyên tử xâm nhập vào kim loại. Tiêu biểu của loại chất ức chế này là Arsen và antimon

Kết tủa catot: Các hợp chất như canxi, magie kết tủa dạng ôxit hay hydrôxit tạo thành lớp bảo vệ hoạt động như một barie trên bề mặt kim loại.

Tiêu thụ oxi: Loại trừ oxi ra khỏi hệ thống để làm giảm ăn mòn. Các hợp chất tiêu thụ oxi sẽ phản ứng với oxi trong hệ tạo thành sản phẩm.

#### **1.3.2.3. Chất ức chế hỗn hợp**

Chất ức chế hỗn hợp là những chất có khả năng ảnh hưởng làm giảm tốc độ cả phản ứng anot và phản ứng catot. Chất ức chế loại này mang cả các đặc tính của chất ức chế anot và các đặc tính của chất ức chế catot, do đó trong phân tử thường có cấu trúc lưỡng cực.

#### **1.3.2.4. Chất ức chế kết tủa**

Những chất ức chế này thường có khả năng tạo màng kết tủa của chúng với ion kim loại trên bề mặt kim loại như silicat, photphat tạo thành barie bảo vệ. Nước cứng rất giàu magie và canxi, khi những muối này kết tủa trên bề mặt kim loại, ví dụ như tại catot, nơi mà có pH cao hơn, chúng thiết lập một lớp bảo vệ trên kim loại. Kiểu tạo màng của chất ức chế thường chia hai lớp: Lớp đầu tiên có tác dụng làm chậm quá trình ăn mòn mà không dừng lại hoàn toàn. Lớp thứ hai chấm dứt hoàn toàn sự tấn công của tác nhân ăn mòn. Tuy nhiên hiệu quả của loại chất ức chế này thường phụ thuộc pH và nồng độ bão hòa. Nồng độ bão hòa lại phụ thuộc thành phần và nhiệt độ của nước.

#### **1.3.2.5. Chất ức chế bay hơi**

Loại chất ức chế này còn được gọi là chất ức chế pha hơi, dùng khi ăn mòn xảy ra trong môi trường khí. Khi các phân tử chất ức chế ở pha hơi, nó tiếp xúc với bề mặt kim loại và xảy ra quá trình hấp phụ, do có hơi nước nên có thể xảy ra sự thủy phân và tạo thành các ion bảo vệ. Các chất ức chế pha hơi thường dùng là các amin, các nitrit ức chế bảo vệ kim loại đen

Các chất ức chế ăn mòn hiếm khi được sử dụng độc lập mà thường kết hợp hai hoặc nhiều hơn hai chất ức chế mang các đặc trưng khác nhau. Vấn đề này do:

- Một chất ức chế chỉ ức chế cho một vài kim loại. Khi môi trường bao gồm nhiều kim loại khác nhau, hoạt động ức chế đôi khi gây hiệu quả ngược lại cho các kim loại khác.

- Sử dụng kết hợp chất ức chế anot và catot có thể tạo ra hiệu quả ức chế tối ưu.
- Sự có mặt ion halogen ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) cải thiện hoạt động của các chất ức chế hữu cơ trong dung dịch axit.

### 1.3.3. Sử dụng hỗn hợp chất ức chế ăn mòn kim loại

Như vậy, dễ dàng nhận thấy, chất ức chế ăn mòn kim loại là các chất có khả năng oxi hóa kim loại tạo thành lớp phủ kín bên ngoài bề mặt kim loại (chất ức chế vô cơ) hay có khả năng hấp phụ lên bề mặt kim loại bởi các dị tử hay các liên kết bội (chất ức chế hữu cơ) nhằm tạo lớp bề mặt kỵ nước, ngăn cản sự xâm nhập của tác nhân ăn mòn lên bề mặt kim loại. Tuy nhiên, không phải mọi chất đều ức chế ăn mòn kim loại. Rất nhiều chất quá đắt hay gây độc cho môi trường và con người đã bị cấm sử dụng. Xu hướng tất yếu là sử dụng các chất ức chế xanh thân thiện môi trường. Các chất này được S.A Umoren và các cộng sự [88, 89] chia thành 3 nhóm: các hợp chất vô cơ gồm muối các nguyên tố đất hiếm, borat, silicat, molybdat; nhóm các hợp chất hữu cơ như thioslycollates, phosphonates, sulfonates, axit carbonxylic và các muối của chúng (aminoaxit, axit béo, gluconates, vitamin, pigments, thuốc kháng sinh và kháng nấm (ví dụ imidazole), alkanoids (nicotine, caffeine); và nhóm các ức chế xanh thực sự như dịch chiết cây trồng. Việc lựa chọn một chất ức chế ăn mòn kim loại không chỉ là làm cách nào chúng có khả năng ức chế, mà còn dựa vào hiệu suất ức chế ăn mòn: Nếu hiệu suất dưới 40% là chất ức chế yếu, trung bình nếu hiệu suất ức chế đạt 40 đến 69% và tốt khi hiệu suất từ 70% trở lên.

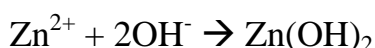
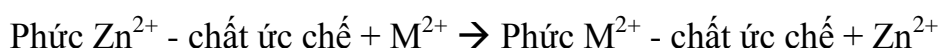
Một trong những cách làm tăng hiệu quả ức chế ăn mòn của những chất đắt đỏ hoặc hiệu suất thấp, đó là tạo ra hiệu ứng cộng hưởng khi sử dụng kết hợp chúng với một chất thứ hai. Với một hệ chất ức chế ăn mòn, hiệu ứng cộng hưởng xảy ra do sự tương tác giữa các thành phần ức chế hoặc do tương tác giữa các chất hợp phần với các chất có mặt trong môi trường làm việc. Một sự kết hợp thu hút nhiều nghiên cứu nhất đó là sự kết hợp của các anion [88] hoặc cation kim loại [89] với các chất ức chế vô cơ hoặc hữu cơ.

#### 1.3.3.1. Hiệu ứng cộng hưởng ức chế ăn mòn của cation kim loại với các hợp chất hữu cơ.

Rất nhiều nghiên cứu đã trình bày kết quả sự ảnh hưởng của các cation kim loại đến khả năng ức chế ăn mòn cho kim loại của chất hoạt động bề mặt [21,42,43], các thuốc [16,66] hay polime [11,14,15,18,19,76]. Nhưng nhiều hơn

cả là sự kết hợp cation với các chất hữu cơ thông thường để làm hỗn hợp ức chế ăn mòn [12, 34,44,51,61,62, 67-73].

Các hợp chất ức chế ăn mòn hữu cơ thường là các chất mà có chứa O,N,S,P hoặc các electron  $\pi$  trong cấu trúc. Vì chúng được cho là có khả năng hấp phụ lên bề mặt kim loại qua các trung tâm hoạt động (dị tố hoặc liên kết  $\pi$ ) và tạo lớp phủ bảo vệ bề mặt kim loại khỏi sự tấn công của các tác nhân ăn mòn. Các hợp chất hữu cơ, thường kém độc hại hơn nhưng việc sản xuất ra chúng khó khăn và giá thường cao. Do đó, các nhà khoa học về ăn mòn đã tập trung nghiên cứu khả năng cộng hưởng của chúng với các hợp chất vô cơ. Khá nhiều báo cáo đã kết luận rằng sự thêm một cation, đặc biệt là cation kim loại chuyển tiếp hoặc các nguyên tố đất hiếm, với chất ức chế hữu cơ làm tăng đáng kể hiệu quả ức chế ăn mòn của chất hữu cơ. Trong số các kim loại chuyển tiếp được nghiên cứu, hầu hết các nghiên cứu tập trung vào cation  $Zn^{2+}$  [12,14,15,16,17,34,61,62,68-73]. Zn là nguyên tố d đặc biệt với cấu trúc  $d^{10}$ . Số oxy hóa +2 là duy nhất, tồn tại dạng hydrat và tạo phức tốt với amoni, cyanide và ion halogenua. S.Rajendran và các cộng sự [34,68-71] cho rằng, trong dung dịch gần trung hòa,  $Zn^{2+}$  tạo phức trong dung dịch gây ức chế ăn mòn, phức này khi đến bề mặt kim loại (anot) thì tạo phức bền hơn với bề mặt kim loại và tách ra ion  $Zn^{2+}$ , điều này làm kết tủa  $Zn(OH)_2$  lên vùng catot bề mặt kim loại:



Do đó, màng bảo vệ gồm hai thành phần: Phức  $M^{2+}$ - chất ức chế và  $Zn(OH)_2$ . Đó chính là nguyên nhân làm tăng đáng kể hiệu quả ức chế ăn mòn. Hơn nữa, phép phân tích phổ X-ray của thép carbon trong dung dịch trung tính chứa  $Cl^-$  có mặt N-phosphono – methyl – glycine (NPMG)/ $Zn^{2+}$  theo tỉ lệ nồng độ 1:1. Nghiên cứu [61] cho thấy rằng: oxit kim loại đóng góp quan trọng vào gia tăng sự bảo vệ bề mặt kim loại khỏi ăn mòn. Nhiều nghiên cứu cho thấy, nồng độ  $Zn^{2+}$  trong dung dịch có ảnh hưởng đến hiệu quả ức chế ăn mòn. Nghiên cứu [69] cho thấy, hỗn hợp 300ppm axit phenyl phosphonic (PPA) và 50 ppm  $Zn^{2+}$  làm hiệu quả ức chế ăn mòn tăng từ 58% lên 95% nhưng giảm khi nồng độ  $Zn^{2+}$  vượt quá 100 ppm. Một số tác giả cho là khi đó, phức  $Zn^{2+}$  - chất ức chế tồn tại chủ yếu so với phức  $M^{2+}$  - chất ức chế [14,16]. Các nghiên cứu về ảnh hưởng của pH đến hiệu quả ức chế của hỗn hợp chất hữu cơ với  $Zn^{2+}$  cũng cho thấy: vùng pH



tốt nhất là pH = 5-8 và giảm khi pH > 9 hay pH < 5 [16,14,62]. Ảnh hưởng của thời gian thử nghiệm cũng đã được K.Rajam nghiên cứu [67]. Hầu hết các kết quả cho thấy mức độ duy trì ổn định tới 5 ngày, khi tăng lên đến 7 ngày thì hiệu quả ức chế đã giảm xuống.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi thử nghiệm sự ảnh hưởng của ion  $Zn^{2+}$  và  $Mn^{2+}$  tới khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường axit của caffeine.

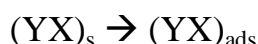
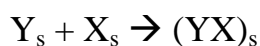
### ***1.3.3.2. Hiệu ứng cộng hưởng ức chế ăn mòn của anion với hợp chất hữu cơ.***

Trong hầu hết các anion vô cơ, thì các nghiên cứu về khả năng ức chế ăn mòn cộng hưởng với các chất hữu cơ đều tập trung nghiên cứu các anion halogenua. Người ta cho rằng, các ion halogenua có khả năng cải thiện sự hấp phụ của các cation hữu cơ bằng cách tạo các liên kết cầu nối giữa bề mặt kim loại tích điện dương và cation hữu cơ. Khi đó, khả năng cộng hưởng đến từ sự tăng phần bề mặt bị che phủ do tương tác cặp ion giữa chất ức chế hữu cơ và anion halogenua.

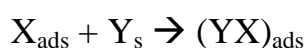
Ảnh hưởng của sự có mặt các halogenua tới khả năng ức chế ăn mòn của các loại hợp chất hữu cơ đã được nghiên cứu khá đa dạng như: các thuốc nhuộm hữu cơ [50]; các chất hoạt động bề mặt [42,78]; các polymer [18,47,79,80,85,87,91], và nhiều nhất các hợp chất hữu cơ [36,37,38,45,49, 58,65,77,83]; thậm chí là cả với các dịch chiết cây trồng [53,59,90]. Đây là hướng phát triển rất có triển vọng trong tương lai.

Có hai cơ chế ức chế được giả thiết:

Cách thứ nhất: Cặp ion được tạo thành trong dung dịch và đến hấp phụ lên bề mặt kim loại:



Cách thứ hai: ion halogenua trước tiên hấp phụ lên bề mặt kim loại cần bảo vệ, sau đó chất ức chế sẽ tiến đến bề mặt kim loại tạo lớp kép bằng cách tạo cặp ion với halogenua hấp phụ:  $X_s \rightarrow X_{ads}$



Trong đó,  $Y_s$ ,  $X_s$ ,  $(YX)_s$  là ký hiệu cho chất ức chế, ion halogenua và cặp ion tương ứng trong môi trường dung dịch.  $X_{ads}$ ,  $Y_{ads}$  và  $(YX)_{ads}$  là ký hiệu cho chất ức chế, ion halogenua và cặp ion tương ứng ở trạng thái hấp phụ.

Hiệu ứng cộng hưởng đã được chứng minh là theo thứ tự:  $I^- > Br^- > Cl^-$ . Điều này gợi ý rằng bán kính và độ âm điện của anion halogenua đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ.

Cũng đã có một vài nghiên cứu sử dụng caffeine ức chế ăn mòn cho thép [76,82], đồng [24,81] hay thép không gỉ [22] và hỗn hợp caffeine –  $Zn^{2+}$  [67] hay caffeine  $Mn^{2+}$  [13] nhưng còn khá lẻ tẻ. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sẽ kết hợp caffeine với  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Br^-$  và  $I^-$  ức chế ăn mòn cho thép CT3 trong dung dịch axit.

## 1.4 CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU ĂN MÒN VÀ ỨC CHẾ ĂN MÒN KIM LOẠI

### 1.4.1. Phương pháp trọng lượng

Đo sự tổn hao khối lượng [1,3,4,5] là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất để đánh giá định lượng ăn mòn kim loại. Tốc độ ăn mòn trung bình trong thời gian  $t$   $V_{tb}$  tính theo công thức [3]:

$$V_{tb} = \frac{m_o - m_t}{S.t} \quad (1.1)$$

trong đó:  $m_o$  và  $m_t$  là khối lượng kim loại ở trạng thái ban đầu và trạng thái sau khi ăn mòn (g);  $S$ : là diện tích bề mặt mẫu ( $cm^2$ );  $t$ : thời gian ngâm mẫu (ngày, giờ).

Đơn vị của  $V_{tb}$ :  $g/cm^2 \cdot \text{ngày}$ ,  $g/m^2 \cdot \text{năm}$  hay  $mm/\text{ngày}$ ,  $mm/\text{năm}$ .

Giá trị  $V_{tb}$  thực nghiệm dễ mắc sai số do nhiều nguyên nhân. Để tránh hoặc ít nhất là giảm sai số, việc tách sản phẩm ăn mòn ra khỏi bề mặt nghiên cứu đòi hỏi thật chính xác và mỗi phép thử nghiệm phải thực hiện trên tối thiểu 3 mẫu với thời gian đủ dài để độ giảm khối lượng có thể xác định chính xác.

Ưu điểm của phương pháp tổn hao trọng lượng là rất đơn giản, dễ thực hiện.

Nhược điểm: không tính toán được cho hệ ăn mòn không đều, phải cần một lượng lớn mẫu, thời gian thử nghiệm dài.

### 1.4.2. Phương pháp phân tích

Để xác định tốc độ ăn mòn của kim loại theo phương pháp phân tích [9], người ta xác định nồng độ ion kim loại bị hòa tan vào môi trường xung quanh từ đó suy ra tốc độ ăn mòn  $V_{tb}$ .

$$V_{tb} = \frac{C_t - C_o}{S.t} \quad (1.2)$$

trong đó:  $C_o$  và  $C_t$  là nồng độ kim loại trong dung dịch nghiên cứu trước và sau khi ngâm mẫu nghiên cứu có tiết diện  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) sau thời gian  $t$  (giờ, phút ngày)

Thông thường,  $C_o$  là nồng độ kim loại trong dung dịch nền, trong các phép phân tích thường có phép đo trừ nền (mẫu blank) nên coi  $C_o = 0$ . Tiết diện mẫu là cố định, nên gần đúng  $V_{tb}$  được tính đơn giản là :

$$V_{tb} = \frac{C_t}{t} \quad (1.3)$$

Đơn vị của  $V_{tb}$  thường gặp là mol/l.phút, mol/l.h; với các thử nghiệm nhanh với hàm lượng kim loại nhỏ, đơn vị thường gặp là ppm/phút.

Ưu điểm: của phương pháp phân tích là ít tốn nguyên liệu, thời gian thử nghiệm nhanh, đơn giản, dễ thực hiện.

Nhược điểm: không tính toán được cho hệ ăn mòn không đều, cần có thiết bị phân tích hiện đại. Kết quả chỉ có tính gần đúng vì kim loại đo được chỉ là thành phần chủ yếu của mẫu chứ không phải toàn bộ mẫu nghiên cứu.

Có thể dùng phương pháp phân tích định lượng, ví dụ phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), phương pháp phổ hấp thụ phân tử (UV – Vis),.... Trong báo cáo này sử dụng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử AAS.

#### ***Nguyên tắc của phép đo AAS***

Cơ sở của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử là sự hấp thụ năng lượng của nguyên tử ở trạng thái hơi khi chiếu chùm tia bức xạ qua đám hơi của nguyên tử ấy trong môi trường hấp thụ. Vì vậy muốn thực hiện được phép đo phổ hấp thụ nguyên tử của một nguyên tử cần phải thực hiện các quá trình sau đây:

1. Quá trình hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu: Chọn các điều kiện và một loại trang bị phù hợp để chuyển mẫu phân tích từ trạng thái ban đầu (rắn hoặc lỏng)

thành trạng thái hơi của các nguyên tử tự do của nguyên tố cần phân tích, có khả năng hấp thụ bức xạ đơn sắc.

2. Chiều chùm tia sáng bức xạ đặc trưng của nguyên tố cần phân tích qua đám hơi nguyên tử đó sẽ hấp thụ những tia bức xạ nhất định và tạo ra phổ hấp thụ của nó.

3. Thu toàn bộ chùm sáng, phân ly và chọn một vạch phổ hấp thụ của nguyên tố cần nghiên cứu để đo cường độ của nó. Cường độ đó chính là tín hiệu của vạch phổ hấp thụ nguyên tử.

Trong một giới hạn nồng độ nhất định tín hiệu này phụ thuộc tuyến tính nồng độ nguyên tố cần nghiên cứu theo phương trình:

$$A_{\lambda} = K \cdot C^b \quad (1.4)$$

Trong đó:

A: Độ hấp thụ quang của vạch phổ

K: Hằng số thực nghiệm

b : Hằng số cơ bản của nguyên tố ( $0 \leq b \leq 1$ )

C: Nồng độ nguyên tố cần xác định

### 1.4.3. Phương pháp quan sát

Phương pháp quan sát [3,4,10,39] và ghi lại trạng thái của mẫu nghiên cứu tại thời điểm ban đầu và sự thay đổi trạng thái đó theo thời gian bằng mắt thường, bằng các phương pháp quan sát hiện đại (kính hiển vi, siêu hiển vi, kính hiển vi electron). Đó là sự thay đổi hình dạng bên ngoài của bề mặt kim loại; sự xuất hiện, đặc trưng và phân bố của sản phẩm ăn mòn, dạng và màu của chúng; sự thay đổi trong môi trường ăn mòn.

Ưu điểm: Đơn giản, xác định được dạng ăn mòn (đều, chọn lọc hay cục bộ).

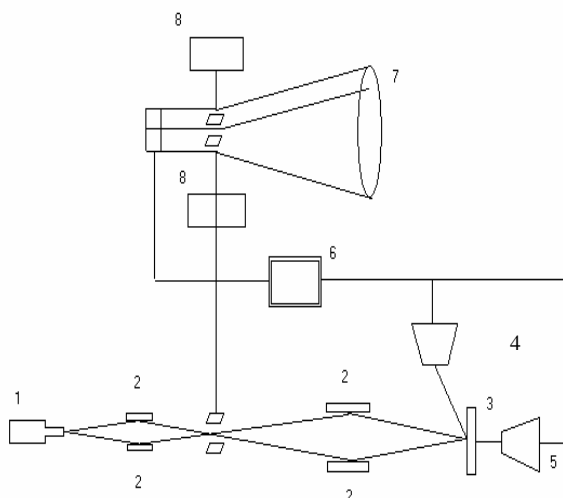
Nhược điểm: Không xác định tốc độ ăn mòn, dễ mắc sai số.

Hiện nay các phương pháp quan sát hiện đại thường kết hợp với các kỹ thuật phân tích bề mặt.

#### ***Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM)***

Kính hiển vi điện tử quét (hình 1.2) được sử dụng để khảo sát hình thái bề mặt

và cấu trúc lớp mỏng dưới bề mặt [10] .



**Hình 1.2:** Cấu tạo của kính hiển vi điện tử quét SEM

- 1- Nguồn phát điện tử đơn sắc; 2- Thấu kính điện tử; 3-Mẫu nghiên cứu;  
4-Detector điện tử thứ cấp; 5- Detector điện tử xuyên qua;  
6- Khuếch đại tín hiệu; 7- Bộ lọc tia

Tia điện tử phát ra ở nguồn 1 được hệ thấu kính 2 làm hội tụ rồi quét lên mẫu 3 nhờ hệ lái tia 8. Một hay nhiều detector 4 thu nhận điện tử thứ cấp phản xạ từ mẫu 3, được đồng bộ hoá với tín hiệu thu nhận từ detector 5 (tia xuyên qua) sau khi khuếch đại ở 6 được chiếu lên màn huỳnh quang 7 và cho hình ảnh cấu trúc của mẫu. Độ phân giải của kính hiển vi điện tử quét trùng với hầu hết kích thước các nguyên tử (từ 0,2 nm đến 10  $\mu\text{m}$ ). Mặt khác trong vùng hiển vi điện tử và vùng hiển vi quang học đều có thể làm việc được thì hình ảnh của của SEM có độ sâu, độ sắc nét hơn hẳn ảnh của hiển vi quang học.

#### 1.4.4. Các phương pháp điện hóa

Các phương pháp điện hóa nghiên cứu ăn mòn được tham khảo từ các tài liệu [1,3,4,20,25,27,39,52,60,63,64,79,84].

##### a) Phương pháp xác định thế ăn mòn $E_{am}$

Thế ăn mòn  $E_{am}$  hay chính là thế ổn định, thế nghỉ hay thế oxi hóa khử của hệ nghiên cứu khi không có dòng ngoài, ký hiệu là  $E_{corr}$ ,  $E_{am}$  hay  $U_r$ .

Khi một mẫu tiếp xúc với dung dịch ăn mòn và không nối với một thiết bị điện nào, người ta có thể đo thế của mẫu (so với một điện cực so sánh) và gọi là

thế ăn mòn  $E_{am}$ . So sánh giá trị thế ăn mòn  $E_{am}$  đo được với giá trị thế trên đồ thị điện thế (E) và pH của Pourbaix để suy đoán khả năng xảy ra ăn mòn [6,39].

### b) Phương pháp phân cực thế động (Potentiodynamic Polarization-PDP)

Phân cực thế động, PDP, là xác định đặc tính phân cực bằng cách vẽ đường đáp ứng dòng như một hàm của thế áp vào. Hai phương pháp thường dùng trong kỹ thuật PDP là đo điện trở phân cực và ngoại suy Tafel.

#### Phương pháp ngoại suy Tafel

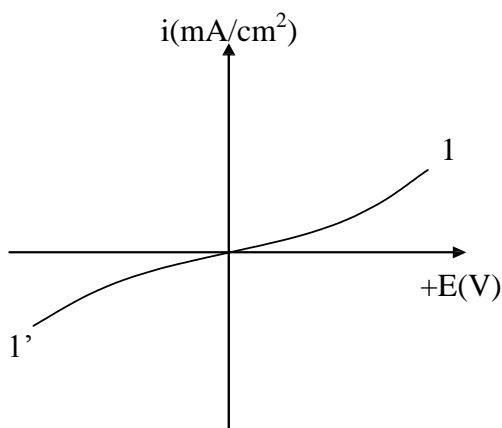
Cơ sở của phương pháp này là áp dụng phương trình Butler-Volmer ở khoảng quá thế lớn (thường phân cực tới khoảng 300mV).

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_{am}} \quad (1.5)$$

$$\text{Hay } \eta = \beta(\log i - \log i_{am}) \quad (1.6)$$

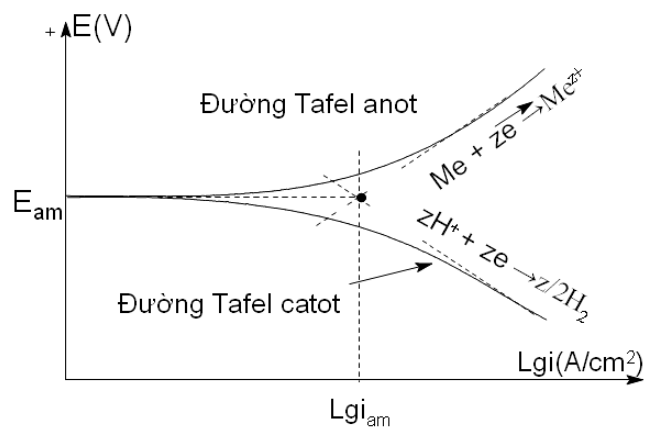
trong đó  $\eta$  là quá thế,  $\beta$  là hằng số Tafel,  $i$  là mật độ dòng tại quá thế  $\eta$  tính bằng ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ );  $i_{am}$  = mật độ dòng ăn mòn ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )

Khi  $\eta = 0$  (tại  $E_{am}$ ),  $\log(i/i_{am}) = 0$  hay  $i = i_{am}$ . Đó chính là điểm mà hai đường tafel anot và catot ngoại suy cắt nhau.



**Hình 1.3:** Đường phân cực E-I

1: Nhánh anot; 1': nhánh catot



**Hình 1.4:** Đường cong phân cực (E-log i)

của kim loại Me trong môi trường axit

Đường thẳng không liền nét trong hình 1.4 là đường ngoại suy từ vùng Tafel catot hoặc/và vùng Tafel anot đến thế ăn mòn và được dùng tính tốc độ ăn mòn.

Tuy nhiên, trong các hệ bị ảnh hưởng bởi sụt thế Ohm hay hệ có nhiều hơn một phản ứng điện cực thì việc tính toán tốc độ sẽ gặp khó khăn và dễ mắc sai số.

Nhược điểm: Mẫu dùng ghi đường Tafel không dùng lại cho phép đo khác được.

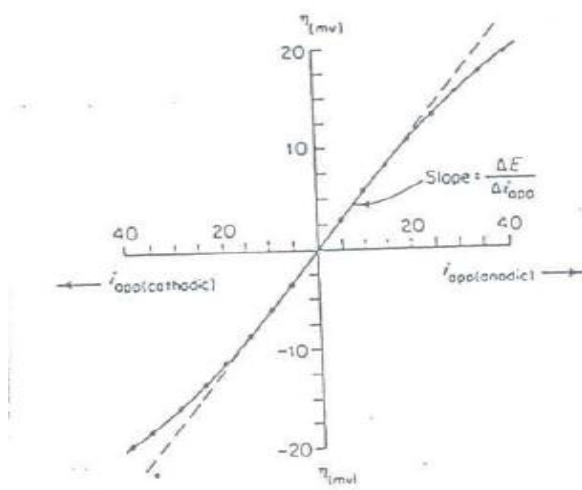
Ưu điểm: Các đường Tafel có thể sử dụng cho việc đo trực tiếp dòng ăn mòn hay tốc độ ăn mòn rất nhanh so với phương pháp trọng lượng, thuận tiện cho việc nghiên cứu các chất ức chế, các chất oxy hóa và so sánh các hợp kim khác nhau cũng như tìm hiểu cơ chế phản ứng, động học quá trình.

### Phương pháp điện trở phân cực

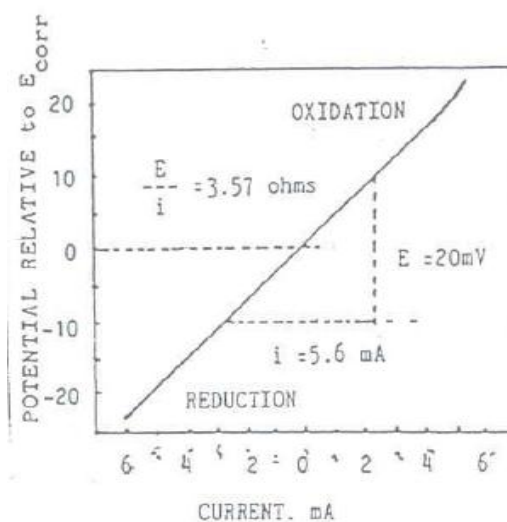
Cơ sở của phương pháp này là phương trình Butler-Volmer trong trường hợp quá thế nhỏ ( $\eta < 20 \text{ mV}$ ), khi mà quan hệ giữa  $i_{do}$  và  $\eta$  là tuyến tính.

$$i_{do} = i_{am} \frac{zF}{RT} \eta \quad (1.5)$$

Để đo điện trở phân cực) thông thường người ta quét thế một khoảng  $\pm 25 \text{ mV}$  xung quanh thế ăn mòn  $E_{am}$  (Hình 1.5) thu được đường dòng - thế gần như hoàn toàn tuyến tính, dòng ăn mòn  $i_{am}$  tính từ độ dốc của đường vẽ từ phương trình (1.5) (Hình 1.6).



**Hình 1.5:** Áp dụng đường phân cực tuyến tính dòng thế



**Hình 1.6:** Điện trở phân cực tính từ thực nghiệm

**Lưu ý:**

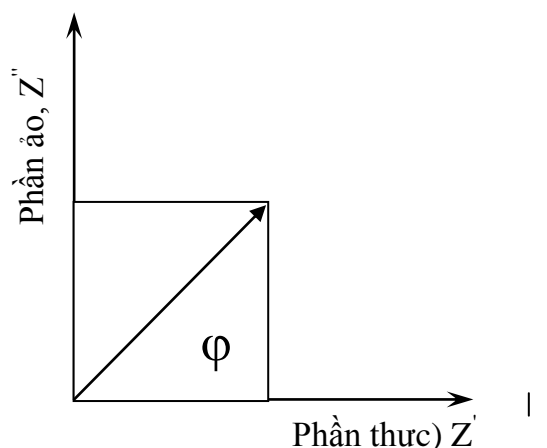
- Nếu đường  $i - E$  là một đường cong (khi đi qua  $i = 0$ ), điện trở phân cực có thể tính bằng cách vẽ một đoạn thẳng tiếp tuyến với đường cong tại  $E_{am}$  và  $i = 0$ .
- Phép đo điện trở phân cực tiến hành ở quá thế rất nhỏ, do đó dòng trao đổi (dòng tự) có thể đóng góp đáng kể vào việc tạo tín hiệu nhiễu. Cần chú ý loại sai số này nếu có.
- Đo điện trở phân cực là quá trình đo nhanh, rất hữu ích cho các thực nghiệm như đánh giá định tính các chất ức chế; mẫu không bị phá hủy trong quá trình đo, có thể sử dụng cho các nghiên cứu khác).

**c) Phương pháp tổng trở (EIS)****Nguyên lý của phổ tổng trở điện hóa**

Khi ta cho một dao động biên độ nhỏ xoay chiều hình sin  $U_0$ , tần số góc  $\omega = 2\pi f$  đi qua một tế bào điện hóa, trong mạch sẽ xuất hiện một dòng điện đáp ứng hình sin có biên độ  $I_0$  cùng tần số góc  $\omega$  nhưng lệch pha một góc  $\varphi$  so với điện thế đưa vào. Trở kháng  $Z(\omega)$  là một vectơ có modul  $|Z|$  và góc lệch pha  $\varphi$  và là một hàm phức:

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (1.6)$$

Ta có thể biểu diễn hình học của  $Z(\omega)$  trên mặt phẳng phức như hình 1.7



**Hình 1.7:** Biểu diễn hình học các phần tử phức

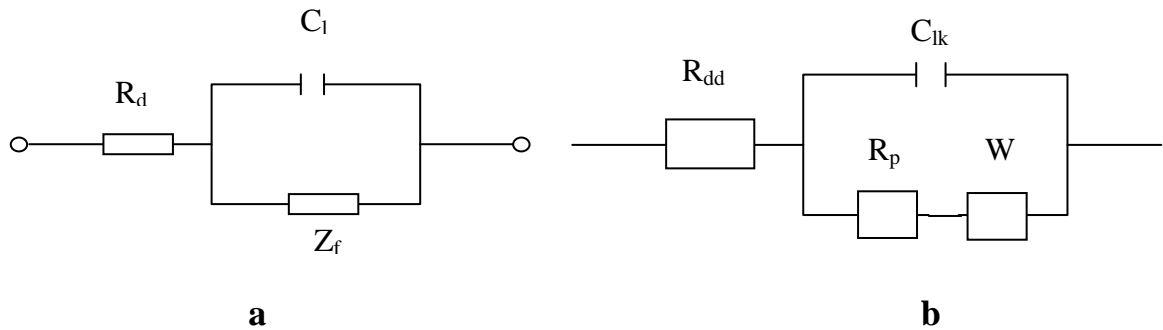
Tổng trở  $Z$  của bình điện hóa bao gồm các thành phần như: tổng trở của quá trình Faraday  $Z_f$ , điện dung của lớp kép  $C_{dl}$  và điện trở dung dịch  $R_{dd}$  (hay  $R_s, R_\Omega$ ). Kỹ thuật xử lý toán học cho ta tính được các giá trị  $C_{dl}, R_{dd}, Z_f \dots$  và cho



đến các thông số động học cuối cùng của hệ điện hóa ( $i_o$ ,  $k_o$ ,  $D\dots$ ). Khi tính toán được giá trị  $R_p$  thì dùng tính tốc độ ăn mòn như trong phương pháp phân cực tuyến tính.

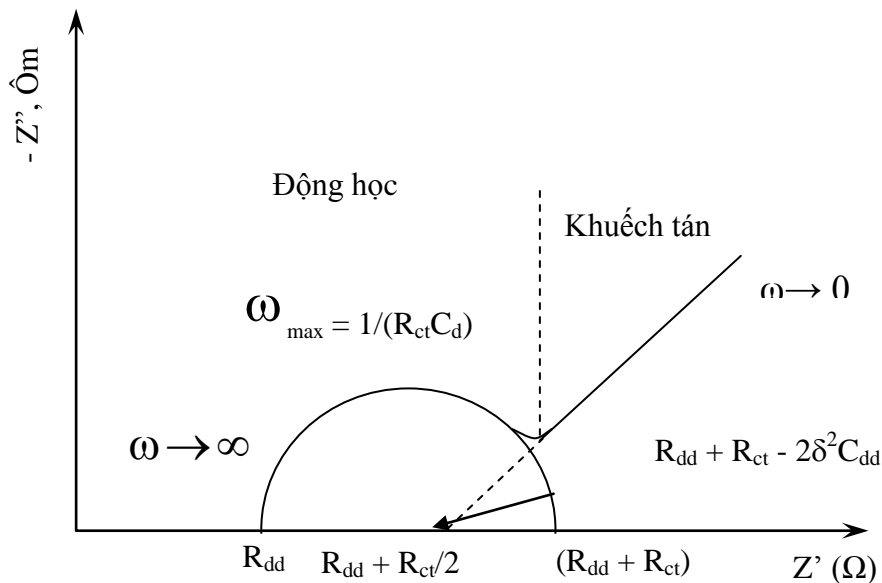
### **Mạch tương đương trong phổ tổng trở**

Sơ đồ mạch tương đương đơn giản nhất (Randle) thể hiện hành vi của bình điện hóa phản ứng một giai đoạn chuyển điện tích được thể hiện trên hình 1.8a. Nếu phản ứng điện cực bị khống chế bởi cả giai đoạn chuyển điện tích và khuếch tán thì  $Z_f$  tách thành điện trở chuyển điện tích  $R_p$  và tổng trở khuếch tán Warburg  $W$  (hình 1.8b)



**Hình 1.8:** Mạch tương đương trong phổ tổng trở

### **Biểu diễn tổng trở trên mặt phẳng phức – Giải đồ Nyquist (Hình 1.9)**



**Hình 1.9:** Tổng trở trên mặt phẳng phức

Hình 1.9 cho thấy rất rõ: ở tần số cao chỉ có điện trở dung dịch ở trực thực của tổng trở, ở tần số rất thấp thì điện trở phân cực cũng đóng góp vào tổng giá

trị đo được trên thực tế. Mặt khác, điện trở dung dịch biểu diễn gần như không đổi trong tổng trở tại mọi tần số.

***Ưu nhược điểm của kỹ thuật tổng trở:***

- Có thể thực hiện trong những dung dịch có độ dẫn rất thấp; giảm các sai số gây ra bởi tự thân các phương pháp (do khoảng quét thế rất nhỏ).
- Phương pháp nhạy, có thể tiến hành *in situ*, không đòi hỏi các yếu tố gia tốc để thử nghiệm như tăng nhiệt độ, nồng độ,...
- Phân tích kết quả phổ tổng trở có thể dung cấp dữ liệu cho cả động học tụ điện cực và động học chuyển điện tích nên cung cấp cả các thông tin về cấu trúc cơ học của điện cực.
- Thiết bị đắt tiền, khó thao tác và bảo dưỡng.

## **CHƯƠNG 2: PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM**

### **2.1. HÓA CHẤT, DỤNG CỤ, THIẾT BỊ**

#### **2.1.1. Hóa chất**

- Các muối dạng tinh thể:  $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , KBr, KI (Trung Quốc).
- Các axit đặc: HCl,  $H_2SO_4$  (Trung Quốc).
- $Ca(OH)_2$  khan (Trung Quốc).
- Caffeine tách từ chè xanh.
- Các hóa chất khác: nước cất; bột tẩy dầu mỡ, silicagel, urotropin, nước rửa, xà phòng, sơn chống gỉ Hải Phòng, ...

#### **2.1.2. Dụng cụ**

Cân phân tích điện tử CP224S độ chính xác 0,1mg; bình hút ẩm; bình định mức, bình thủy tinh 5l, 1 lít, 0,25l; cốc thủy tinh (100ml, 250ml, 1000ml); pipet các loại, ống đong; điện cực các loại; phễu lọc; giấy lọc; phễu chiết; giấy ráp; tủ sấy; bếp điện; nồi nhôm; bể rung siêu âm; bản mỏng silicagel, capilla.

#### **2.1.3. Thiết bị**

- Máy Potentio – galvanostat CPA-HH3 của phòng Ứng dụng máy tính trong nghiên cứu hóa học, Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Thiết bị đo tổng trở Par star 2273, phòng Ăn mòn, viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam và Phòng thí nghiệm trung tâm, Khoa Hóa trường ĐH SP Thái Nguyên

- Thiết bị chụp SEM-EDS Jeol 5410 LV tại Trung tâm Đánh giá Hư hỏng Vật liệu, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

- Thiết bị phân tích phổ hấp thụ và phát xạ nguyên tử AAS, khoa Hóa học (và Khoa Khoa học Môi trường và Trái đất) trường ĐH Khoa học,

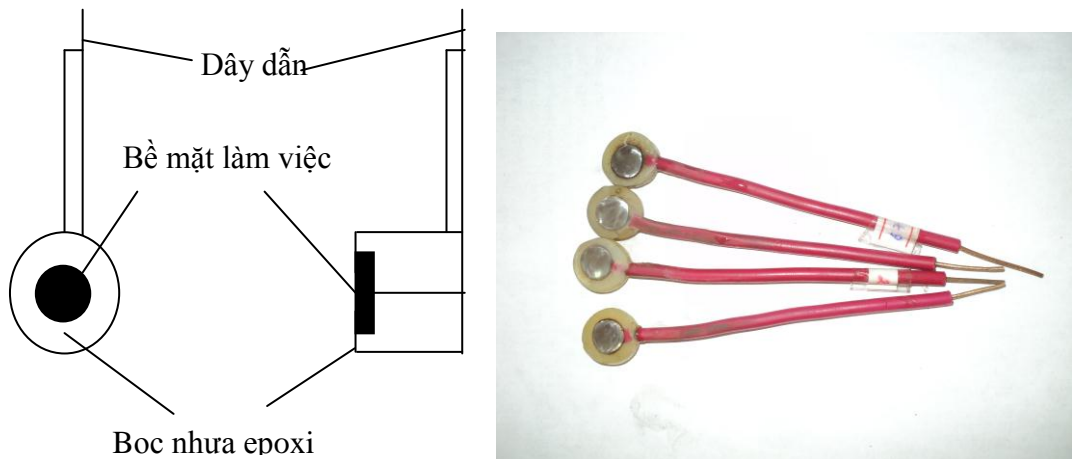
- Thiết bị phân tích phổ hấp thụ phân tử UV-Vis Khoa Khoa học Môi trường và Trái đất) trường ĐH Khoa học và Khoa Hóa trường ĐH Sư Phạm Thái Nguyên.

## 2.2. CÔNG TÁC CHUẨN BỊ

### 2.2.1. Chuẩn bị mẫu nghiên cứu

#### a) Mẫu đo điện hóa

Mẫu đo điện hóa có dạng hình trụ có đường kính  $\phi = 0,5$  cm, xung quanh được đúc epoxy sao cho diện tích làm việc không đổi như được mô tả trên hình 2.1.



**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

Mẫu có dạng tấm phẳng, hình vuông, kích thước 5cm x 5cm x 0,2cm đối với phương pháp tổn hao khối lượng và kích thước 3cm x 3cm x 0,2cm với phương pháp quan sát bề mặt vi mô (Hình 2.2).



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

Trước thử nghiệm, mẫu được mài sạch bằng giấy ráp từ thô đến mịn, rửa sạch, tráng lại bằng cồn, sấy khô nhanh bằng máy sấy gió để nguội, bọc bằng giấy hút ẩm và bảo quản trong bình hút ẩm.

- Mẫu thử nghiệm tổn hao khối lượng thì được cân chính xác khối lượng  $m_0$  bằng cân phân tích, đo chính xác kích thước bằng thước kẹp panme.

- Mẫu thử nghiệm màng sơn thì sau khi làm khô được phủ sơn theo phương pháp dùng chổi quét sơn quét một lượt kín đều các mặt mẫu. Làm khô nhanh bằng cho vào tủ sấy ở 50-70°C trong 2-3h. Lấy ra kiểm tra độ bám dính và độ khô của màng sơn, bề mặt mịn, phẳng đều, không phồng rộp bong tróc, khô là đạt yêu cầu, để nguội và bảo quản trong bình hút ẩm trước thử nghiệm.

### 2.2.2. Chuẩn bị dung dịch nghiên cứu

Quá trình thử nghiệm ăn mòn lần lượt được tiến hành trong các dung dịch axit HCl 1N, có và không có chất ức chế ăn mòn. Các dung dịch thử nghiệm không chứa chất ức chế được gọi là mẫu trắng (dung dịch nền).

Pha các dung dịch làm việc:

- Pha dung dịch HCl 1 N; HCl 0,001 N.

- Pha dung dịch gốc: Caffeine 20 g/l (gốc 1);  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$  20 g/l (gốc 2);  $I^-$  1 g/l,  $Br^-$  1 g/l (gốc 3) trong dung môi là HCl 1 N, các dung dịch làm việc đều có dung môi là HCl 1N.

- Từ mỗi dung dịch gốc lại pha thành các dung dịch trong dung môi tương ứng có nồng độ 0,01; 0,05; 0,10; 0,50 g/l; 1,00 g/l; 2,50 g/l; 5,00 g/l và 10,00 g/l để khảo sát khả năng ức chế ăn mòn kim loại. Ví dụ : bảng 2.1.

**Bảng 2.1:** Pha chế các dung dịch ức chế độc lập

Stt	Dung dịch cần pha (g/l)	Tỷ lệ pha từ dung dịch gốc	Loại dung dịch gốc
1	I 0,1	1,0 ml pha thành 10 ml	Gốc 3
2	I 0,5	5,0 ml pha thành 10 ml	Gốc 3
3	I 1,0	5,0 ml pha thành 100 ml	Gốc 2
4	I 2,5	12,5 ml pha thành 100 ml	Gốc 2
5	I 5,0	2,5 ml pha thành 10 ml	Gốc 2
6	Caffeinee 5,0 (C5)	2,5 ml pha thành 10 ml	Gốc 1

- Pha dung dịch hỗn hợp ức chế: (Ví dụ: bảng 2.2):

**Bảng 2.2:** Pha chế 100ml dung dịch ức chế hỗn hợp

Stt	Dung dịch pha chế	Thể tích lấy từ dung dịch gốc 1 (ml)	Thể tích lấy từ dung dịch gốc 2 (ml)	Thể tích lấy từ dung dịch gốc 3 (ml)
1	C5 I 5,0	25,0	25,0	0,0
2	C5 I 2,5	25,0	12,5	0,0
3	C5 I 1,0	25,0	5,0	0,0
4	C5 I 0,5	25,0	0,0	50,0
5	C5 I 0,1	25,0	0,0	10,0

Ghi chú: Hỗn hợp chất ức chế Cafeine 5,00 g/l và I 5,00 g/l ghi vắn tắt là C5I5,0. Các dung dịch khác ghi tương tự.

### 2.3. THỰC NGHIỆM NGHIÊN CỨU ĂN MÒN VÀ ỨC CHẾ ĂN MÒN

Trước khi làm việc, phần mặt kim loại được mài bằng giấy ráp mịn, rửa sạch bằng nước cất và ethanol, sấy khô nhẹ, rồi đặt vào dung dịch nghiên cứu.

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

Mẫu trước thử nghiệm được bảo quản trong bình hút ẩm trong 24 giờ.

Chọn các cốc thủy tinh phù hợp sao cho khi đặt mẫu bên trong nghiêng khoảng 30-60 độ, hai bên mẫu không bị chạm thành cốc và đổ dung dịch nghiên cứu ngập quá mẫu ít nhất 1cm (thường là cốc 100 ml – 250 ml).



**Hình 2.3:** Ngâm mẫu thử nghiệm ăn mòn theo phương pháp tổn hao khối lượng, phương pháp phân tích và phương pháp quan sát bề mặt vi mô

Ngâm mẫu trong thời gian t (phút) rồi lấy mẫu ra, rửa sạch dưới vòi nước chảy, sau đó thực hiện tiếp các bước tẩy gỉ, sấy như sau:

Tẩy gi: Dung dịch tẩy gi gồm HCl – H<sub>2</sub>O ( tỉ lệ 1:1) có mặt Urotropin nồng độ 7g/l.

Tiền hành : ngâm mẫu ở nhiệt độ phòng trong khoảng 1-10 phút (tùy mẫu, dựa vào quan sát từng mẫu). Sau đó rửa lại bằng xà phòng, đánh sạch gi, rửa sạch lại dưới vòi nước và tráng bằng bình tia nước cất rồi đem đi sấy.

Chú ý : các mẫu không được đặt chồng lên nhau trong khi ngâm và không chạm tay vào mặt mẫu trong quá trình rửa.

Sấy mẫu: Lau nhanh mẫu bằng khăn nóng rồi sấy ở 70°C khoảng 10 phút.

Ổn định: Để mẫu nguội ở nhiệt độ phòng rồi gói kín, bảo quản trong bình hút ẩm trong 24 giờ, cân xác định khối lượng mẫu sau thử nghiệm (chính xác đến 0,1mg). Lặp lại bước này ít nhất 2 lần.

Hiệu quả bảo vệ ăn mòn tính theo công thức:

$$H = \frac{v_{kuc} - v_{uc}}{v_{kuc}} \times 100\% \quad (2.1)$$

Trong đó,  $v_{kuc}$  và  $v_{uc}$  lần lượt là tốc độ ăn mòn kim loại khi không và có mặt chất ức chế tính theo công thức:

$$V = \frac{m_o - m_s}{S.t} \times 100\% \quad (2.2)$$

Trong đó,  $m_o$  và  $m_s$  lần lượt là khối lượng mẫu trước và sau thử nghiệm ăn mòn kim loại; S là diện tích bề mặt mẫu, t là thời gian ngâm mẫu.

Đối với các mẫu nghiên cứu hình thái học bề mặt (SEM-EDS), mẫu sau thử nghiệm được đặt nghiêng dưới vòi nước chảy, tráng lại bằng cồn rồi sấy khô, bảo quản trong bình hút ẩm cho đến khi đem đi phân tích.

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

#### a) Các thông số máy

Theo các nghiên cứu trước trong cùng nhóm nghiên cứu, các thông số máy của phép đo được chọn thể hiện trong bảng 2.3. Sự ảnh hưởng của các cation lạ trong phép đo cũng đã được khảo sát nên trong nghiên cứu này chỉ sử dụng kết quả đã có.

**Bảng 2.3:** Các thông số của phép đo xác định hàm lượng sắt trong dung dịch bằng phép đo AAS

Thông số	Vạch hấp thụ cực đại (nm)	Cường độ dòng đèn (mA)	Lưu lượng khí axetylen (l/phút)	Bề rộng khe đo (nm)	Chiều cao đèn nguyên tử hóa mẫu (đv)
Giá trị	248,30	12	2,2	0,2	9

Trên thực tế, có ba vạch phổ đặc trưng của sắt, tuy nhiên, 2 vạch còn lại có độ nhạy tín hiệu thấp. Một trong hai vạch này rất sát với vạch 248,30 nên để hạn chế ảnh hưởng của vạch phổ này, bề rộng khe đo được chọn là 0,2 nm.

#### ***b) Xây dựng đường chuẩn***

Từ dung dịch sắt chuẩn (1000 mg/l), pha một dãy các dung dịch chuẩn có nồng độ sắt biến thiên từ 0,05 ppm đến 10,00 ppm trong dung môi HCl 0,01M và caffeine 0,1 g/l theo nguyên tắc pha loãng, mỗi dung dịch 10 ml [11,12]:

1000 mg/l → 100 mg/l (pha loãng 10 lần) → 10 mg/l (pha loãng 10 lần) → 1 mg/l (pha loãng 10 lần) lần lượt gọi là gốc 4, gốc 5, gốc 6.

Dung môi là dung dịch hỗn hợp HCl 0,001N và caffeine 0,1 g/l được pha từ dung dịch HCl 1N và gốc 1 theo nguyên tắc: 1ml dung dịch HCl 1N + 0,5 ml dung dịch gốc 1 thêm nước cất đến 100 ml.

Dãy dung dịch chuẩn được pha như sau:

C <sub>Fe</sub> (mg/l)	0,05	0,10	0,50	1,00	2,00	5,00	10,00
V <sub>dd gốc</sub> (ml)	0,5	1,0	5,0	1,0	2,0	5,0	1,0
Dung dịch gốc	6	6	6	5	5	5	4

Sau khi pha xong, dùng đo phổ hấp thụ nguyên tử AAS, từ đó xác định khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn.

Thao tác này được lặp lại hàng ngày khi thực hiện các nghiên cứu theo phương pháp phân tích

#### ***c) Xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng***

Giới hạn phát hiện (LOD): là nồng độ thấp nhất của chất phân tích mà hệ thống phân tích còn cho tín hiệu phân tích khác có nghĩa với tín hiệu mẫu trắng hay tín hiệu nền.



Giới hạn định lượng (LOQ): là nồng độ thấp nhất của chất phân tích mà hệ thống phân tích định lượng được với tín hiệu phân tích khác có ý nghĩa định lượng với tín hiệu của mẫu trắng hay tín hiệu của nền.

Dựa vào kết quả phép đo xác định nồng độ sắt trong mục 2.3.2.1.b, ta tính được giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) theo các công thức sau:

Tính độ lệch chuẩn SD:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.3.)$$

Trong đó: SD: độ lệch chuẩn.

n: Số điểm đo.

$x_i$ : giá trị trung bình thực nghiệm của điểm đo thứ i

$\bar{x}$ : giá trị theo đường chuẩn của điểm đo thứ i.

$$LOD = 3,3 \frac{SD}{a} \quad (2.4)$$

$$LOQ = 10 \frac{SD}{a} \quad (2.5)$$

Trong đó: SD là độ lệch chuẩn của mẫu, a là hệ số góc trong phương trình hồi quy.

#### ***d) Đánh giá ăn mòn theo phương pháp phân tích***

Tiến hành bắt đầu như với mẫu trong phương pháp tổn hao khối lượng. Ngâm mẫu trong thời gian t (phút) rồi lấy phần dung dịch cho vào ống nghiệm hoặc lọ thủy tinh nhỏ sạch, khô, có nút kín đem đi đo phổ AAS xác định nồng độ sắt trong dung dịch, hệ đo tự pha loãng khi cần.

Mỗi thử nghiệm làm ít nhất 3 mẫu, lấy kết quả trung bình. Thí nghiệm tiến hành tại phòng thí nghiệm khoa Hóa trường ĐH Khoa học, ĐHTN.

Vì  $C_t \sim \text{abs}_t$  nên tốc độ ăn mòn thường tính:

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_t - C_0}{t} = \frac{C_t}{t} = \frac{\text{abs}_t}{t} \quad (2.6)$$

Hiệu quả ức chế ăn mòn xác định theo công thức 2.5:

$$H = \frac{abs_{kuc} - abs_{uc}}{abs_{kuc}} \times 100\% \quad (2.7)$$

Trong đó:  $abs_{ouc}$  và  $abs_{uc}$  lần lượt là độ hấp thụ của dung dịch khi không có và có mặt chất ức chế.

### 2.3.3. Thực 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 phụ là điện cực Pt dạng bản mỏng. Hệ đặt trong hệ thống đo của hệ thiết bị Autolab tại Phòng thí nghiệm Hóa học, trường ĐH Sư Phạm Thái Nguyên.

Bề mặt điện cực được xử lý cơ học bằng giấy ráp nước từ thô đến tinh, tương ứng với độ mịn 200, 320, 800, 1000 và 1200. Rửa sạch điện cực bằng nước cất, lau khô rồi cho vào bình hút ẩm bảo quản. Trước khi tiến hành thử nghiệm cần mài lại bề mặt điện cực, rửa bằng nước cất, cồn và để khô.

Phép đo thực hiện sau khi ngâm mẫu trong dung dịch một thời gian xác định (tùy theo thí nghiệm). Sau đó, hệ tiến hành đo thế xác định thế nghỉ trong ít 30 phút đến 60 phút. Từ giá trị thế nghỉ đo được  $E_{OCP}$ :

Bước 1: đo điện trở phân cực của hệ khi quét điện trong khoảng  $E_{OCP} - 25$  mV đến  $E_{OCP} + 25$  mV với tốc độ quét 1mV/s.

Bước 2: tiến hành phép đo tổng trở trong khoảng tần số từ 10 kHz đến 5 kHz với biên độ 10 mV, chế độ đo 7 điểm/đeca.

Bước 3: Tiến hành đo đường cong phân cực trong khoảng  $E_{OCP} - 200$  mV đến  $E_{OCP} + 200$  mV với tốc độ quét 3 mV/s.

Các phép đo thực hiện tại nhiệt độ phòng và nhiệt độ phòng. Các kết quả đo được xử lý trên phần mềm NOVA 1.8.

Hiệu quả ức chế ăn mòn được tính toán từ điện trở phân cực và tổng trở của hệ nghiên cứu so với hệ blank theo công thức 2.7.

$$H = 100x \left( 1 - \frac{R_a}{R_p} \right) \quad (2.8)$$

Trong đó:  $R_a$  và  $R_p$  là điện trở phân cực hệ trong điều kiện không và có mặt chất ức chế (phép đo điện trở và tổng trở). Trong phương pháp ngoại suy

Tafel thì tương ứng là mật độ dòng ăn mòn khi có và khi không có mặt chất ức chế.

#### **2.3.4. Thử nghiệm sử dụng hỗn hợp ức chế là phụ gia màng sơn.**

Hỗn hợp caffeine – I theo tỉ lệ khối lượng 1:1 được pha vào sơn chống gỉ cho kim loại theo tỉ lệ 3,00 g/l (cân 0,0750 g caffeine và 0,0980 g KI pha vào 50ml sơn), khuấy trộn đều dung dịch cho tan hết.

Tiến hành phủ sơn có và không có phụ gia này lên các mẫu thép khác nhau, làm khô theo bước chuẩn bị mẫu rồi đặt vào dung dịch nghiên như trong phương pháp tổn hao khối lượng. Cốc đựng mẫu được đậy kín.

Thử nghiệm gồm 2 mẫu sơn không phụ gia (blank) ngâm trong dung dịch HCl 1 M, 2 mẫu blank ngâm trong dung dịch NaCl 3%; 2 mẫu sơn có phụ gia ngâm trong dung dịch HCl 1 M và 2 mẫu ngâm trong dung dịch NaCl 3%; các mẫu được giữ trong dung dịch nghiên cứu và quan sát hàng ngày, ghi lại các thời điểm màng sơn xuất hiện vết phồng rộp, quan sát đến khi màng sơn bị vỡ (tại các nốt phồng) thì dừng lại.

### 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 sự ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N được nghiên cứu bằng ba phương pháp: phương pháp tổn hao khối lượng, phương pháp điện hóa và phương pháp tổng trở. Caffeine tách trực tiếp từ chè búp khô được pha trong dung dịch nền HCl 1 N thành các dung dịch thử nghiệm nồng độ 0,01 g/l đến 5,00 g/l.

##### a) Phương pháp tổn hao khối lượng

Mẫu thép CT3 ngâm 1 ngày trong dung dịch thử nghiệm xác định tốc độ ăn mòn trung bình sau 1 ngày theo công thức (1.1), tính hiệu quả ức chế ăn mòn theo công thức (2.1). Kết quả tính toán thu được trong bảng 3.13.

**Bảng 3.1:** Các thông số quá trình thử nghiệm ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 1N có mặt caffeine nồng độ khác nhau theo phương pháp tổn hao khối lượng.

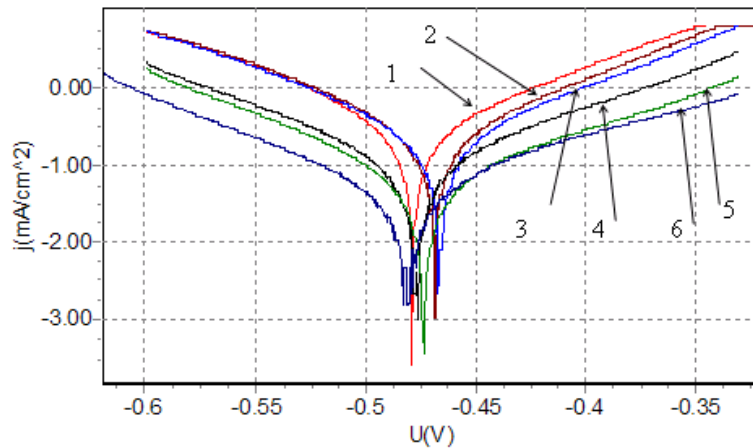
C (g/l)	S(cm <sup>2</sup> )	m <sub>o</sub> (g)	m <sub>t</sub> (g)	Δm(g)	v <sub>tb</sub> x10 <sup>2</sup> (g/cm <sup>2</sup> .ngày)	H (%)
0,00	58,3438	45,0657	43,3952	1,6705	2,86	
0,01	57,0492	44,8175	43,3257	1,4870	2,61	8,97
0,05	56,2482	44,6105	43,2945	1,3160	2,34	18,29
0,10	55,9998	43,9625	43,1627	0,7998	1,43	50,12
0,50	56,0838	44,0044	43,5954	0,4090	0,73	74,53
1,00	56,1758	44,5568	44,3573	0,1995	0,36	87,60
2,00	55,9326	44,2840	44,1128	0,1712	0,31	89,31
3,00	56,6104	44,5730	44,4696	0,1034	0,18	93,62
5,00	56,6766	45,0250	44,9057	0,1193	0,21	92,65

Ở nồng độ nhỏ (dưới 0,10 g/l) hiệu quả bảo vệ rất thấp, mẫu bị ăn mòn rõ rệt, các mẫu sau khi ngâm 1 ngày chuyển sang màu đen và bọt khí sủi mạnh

trong khi các mẫu ngâm trong dung dịch có nồng độ caffeine từ 1,00 g/l trở nên được bảo vệ đáng kể, bằng mắt thường quan sát các mẫu trắng sáng và hầu như không sủi bọt khí. Kết quả tính toán cũng cho thấy khi nồng độ caffeine tăng, tốc độ ăn mòn trung bình giảm rõ rệt. Hiệu quả bảo vệ cao nhất đạt 93,62% ở nồng độ dịch chiết 3,00 g/l. Dung dịch 5,00 g/l caffeine có độ bền không cao, dung dịch sau khi pha khoảng 1 tuần là bị cặn lơ lửng.

### **b) Phương pháp đo đường cong phân cực**

Đường cong phân cực của thép CT3 ngâm trong dung dịch nghiên cứu 60 phút thể hiện trên hình 3.1.



**Hình 3.1:** Đường cong phân cực dạng log của thép CT3 trong dung dịch HCl 1N có mặt caffeine ở các nồng độ khác nhau

1 – 0,00 g/l	2 – 0,01 g/l	3 – 0,05 g/l
4 – 0,50 g/l	5 – 2,00 g/l	6 – 3,00 g/l

Hình 3.1 cho thấy, đường cong phân cực dạng log của thép CT3 trong dung dịch HCl 1N có mặt caffeine nồng độ tăng dần từ 0,01 g/l đến 3,00 g/l thì:

- Mật độ dòng anot giảm dần
- Mật độ dòng catot khi nồng độ caffeine nhỏ ( $\leq 0,05$  g/l) thì không thay đổi so với đường đo trong dung dịch nền, khi nồng độ caffeine tăng từ 0,10 g/l đến 3,00 g/l thì mật độ dòng catot mới giảm và giảm khá nhanh.
- Thế ăn mòn ban đầu dịch sang phía dương hơn so với khi không có chất ức chế nhưng khi nồng độ caffeine tăng dần ( $\geq 0,50$  g/l) thì thế ăn mòn lại giảm dần.

Như vậy, ở nồng độ nhỏ ( $\leq 0,05$  g/l) caffeine thể hiện như một chất ức chế anot, ở nồng độ  $>0,05$  g/l, caffeine hoạt động như một chất ức chế hỗn hợp

Kết quả tính toán quá trình ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N từ đường đo điện trở phân cực thể hiện trong bảng 3.2. Hiệu quả ức chế ăn mòn của caffeine tính theo công thức 2.7

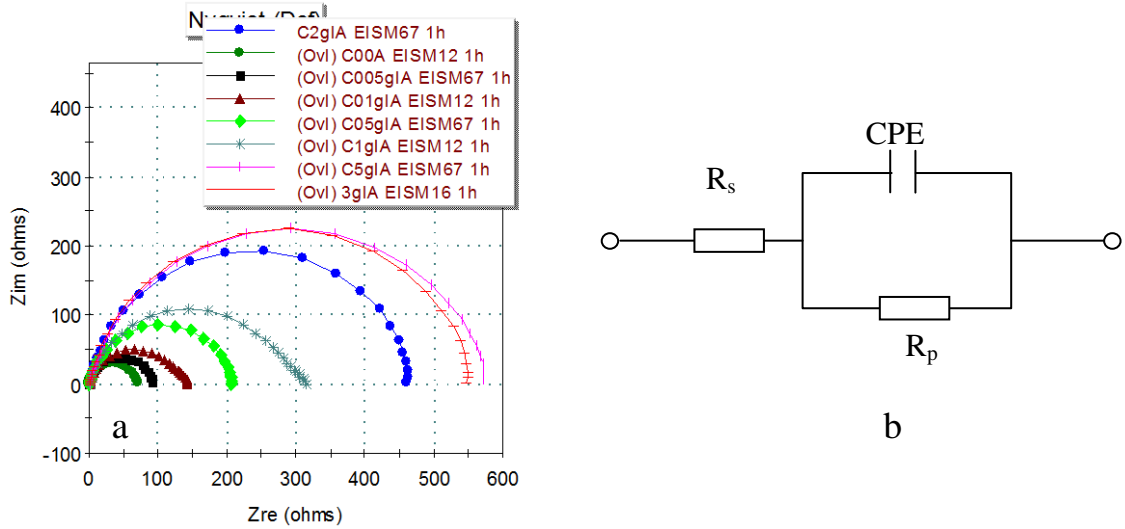
**Bảng 3.2:** Các đặc trưng quá trình ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 1N có mặt caffeine nồng độ khác nhau ở 25°C theo phương pháp điện hóa.

C(g/l)	$U_r$ (V)	R( $\Omega$ )	$V \times 10$ (mm/năm)	H%
0,00	-0,466	77,71	8,76	
0,01	-0,472	84,10	8,01	7,60
0,05	-0,469	91,12	7,40	14,72
0,10	-0,474	135,59	4,94	42,69
0,50	-0,470	246,96	2,81	68,53
1,00	-0,477	354,65	1,91	78,09
2,00	-0,462	391,27	1,73	80,14
3,00	-0,467	464,49	1,44	83,54
5,00	-0,468	440,49	1,58	81,93

Bảng 3.2 cho thấy rõ ràng hơn sự ảnh hưởng của nồng độ caffeine tới quá trình ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N. Ở nồng độ  $< 0,10$  g/l, hiệu quả bảo vệ kim loại không đáng kể, từ nồng độ 0,10 g/l đến 1,00 g/l hiệu quả ức chế ăn mòn tăng nhanh, ở nồng độ từ 1,00 g/l trở nên hiệu quả bảo vệ đạt ~80% sau 1 giờ và tăng không đáng kể khi nồng độ tăng tới 5,00 g/l. Kết quả này phù hợp với phương pháp tổn hao khối lượng.

### c) Phương pháp tổng trở

Phương pháp tổng trở được sử dụng kết hợp với phương pháp tổn hao khối lượng và phương pháp đo đường cong phân cực. Các mẫu điện cực thép CT3 cũng được ngâm 35 phút trong dung dịch HCl 1N có mặt caffeine nồng độ từ 0,01 g/l đến 5,00 g/l và đo theo phương pháp tổng trở (Hình 3.2a).



**Hình 3.2:** Phổ tổng trở (a) và mạch tương đương (b) thép CT3 trong dung dịch HCl 1N có mặt caffeine nồng độ khác nhau ở 25°C

Từ hình 3.2a ta thấy: phổ thu được chỉ gồm 1 bán nguyệt dạng nén, dữ liệu phổ được phân tích bằng thiết lập được mạch tương đương (hình 3.2b) mô tả tương tác giữa bề mặt thép và dung dịch axit. Trong mạch gồm  $R_s$  là điện trở dung dịch,  $R_p$  là điện trở chuyển điện tích của phản ứng ăn mòn và CPE là nguyên tố pha [14,85].

Trong đó giá trị tổng trở CPE tính theo phương trình:

$$Z_{CPE} = 1/Q \cdot (j\omega)^{-n} \quad (3.1)$$

Với  $Q$  = giá trị CPE,  $j$  là đơn vị ảo,  $\omega$  là tần số góc =  $2\pi f$  với  $f$  là tần số;  $n$  là hệ số nén được sử dụng để đánh giá mức độ không đồng nhất của bề mặt. Phụ thuộc giá trị  $n$  mà CPE có thể biểu diễn giá trị điện trở ( $n = 0$ ,  $Q = 1/R$ ), điện dung ( $n=1$ ,  $Q = C$ ), độ tự cảm ( $n = -1$ ,  $Q = 1/L$ ) hay nguyên tố Warburg ( $n=0,5$ ). Trong đó,  $n = 1$  thì điện dung tính được là điện dung lớp kép  $C_{dl}$ . Trên thực tế, khi  $n \sim 1$  thì CPE đặc trưng cho điện dung lớp kép nhưng góc lệch pha chỉ xấp xỉ 90 độ, thường được sử dụng trong các hệ ăn mòn hay hệ hấp phụ. Giá trị điện dung lớp kép được tính từ công thức:

$$C_{dl} = Q(\omega_{max})^{n-1} \quad (3.2)$$

Với  $\omega_{max}$  là tần số góc tại giá trị tổng trở ảo đạt giá trị lớn nhất.

Độ dày lớp bảo vệ ( $\delta$ ) được tính từ điện dung lớp kép  $C_{dl}$  theo phương trình:

$$\delta = (\epsilon_0 \epsilon_r) / C_{dl} \quad (3.3)$$

$\epsilon_0$  và  $\epsilon_r$  là hằng số điện môi chân không và hằng số điện môi lớp hấp phụ chất ức chế.

Các giá trị tính được từ phổ tổng trở cho trong bảng 3.3, hiệu suất bảo vệ kim loại được tính trên cơ sở điện trở phân cực  $R_p$  theo công thức 3.6.

**Bảng 3.3:** Các đặc trưng quá trình ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 1N có mặt caffeine nồng độ khác nhau ở 25°C theo phương pháp tổng trở

C(g/l)	$R_s(\Omega.cm^2)$	$R_p(\Omega.cm^2)$	Q( $\mu F/cm^2$ )	N	$C_{dl}(\mu F/cm^2)$	H(%)
0,0	0,36	71,13	239,28	0,823	99,44	
0,01	1,85	54,42	260,34	0,861	128,13	-
0,05	1,63	91,15	175,04	0,844	80,23	21,96
0,10	1,77	132,88	170,39	0,734	52,91	46,47
0,50	1,37	206,59	134,86	0,816	51,92	65,57
1,00	1,61	296,42	147,04	0,731	48,28	76,00
2,00	1,83	425,51	108,34	0,815	47,65	83,28
3,00	1,73	559,04	97,38	0,806	46,42	87,28
5,00	1,66	578,18	98,42	0,771	41,04	87,70

Các giá trị thu được từ bảng 3.3 cho thấy:

- Ở nồng độ nhỏ, hiệu quả bảo vệ ăn mòn không cao, thậm chí nồng độ 0,01g/l còn làm gia tăng ăn mòn. Khi nồng độ caffeine tăng, điện trở điện cực tăng, hiệu quả bảo vệ tăng đáng kể.

- Bề mặt điện cực trong dung dịch ăn mòn hình thành lớp kép dạng tụ điện không lý tưởng, trong dung dịch nền và nồng độ caffeine nhỏ, hệ số nén n khá cao chứng tỏ bề mặt bị ăn mòn và các sản phẩm ăn mòn làm cho bề mặt rỗ nhiều, nồng độ nhỏ khả năng ăn mòn vẫn xảy ra nên sự hấp phụ caffeine lên bề mặt thép cùng sự có mặt sản phẩm ăn mòn làm cho bề mặt có tính không đồng nhất cao. Giá trị Q và  $C_{dl}$  của hệ trong dung dịch nghiên cứu có mặt caffeine nồng độ 0,0 g/l đến 0,05 g/l đều khá lớn. Khi nồng độ caffeine lớn hơn 0,10 g/l thì hệ số nén n, giá trị Q và  $C_{dl}$  đều giảm chứng tỏ lớp kép hình thành dày dần lên, tính dẫn điện giảm đi, khả năng cản trở dung dịch tiếp xúc với bề mặt tăng lên làm hạn chế ăn mòn. Sự giảm giá trị điện dung  $C_{dl}$  khi nồng độ caffeine tăng có thể suy ra từ sự giảm hằng số điện môi khu vực và/hoặc sự tăng bề dày lớp

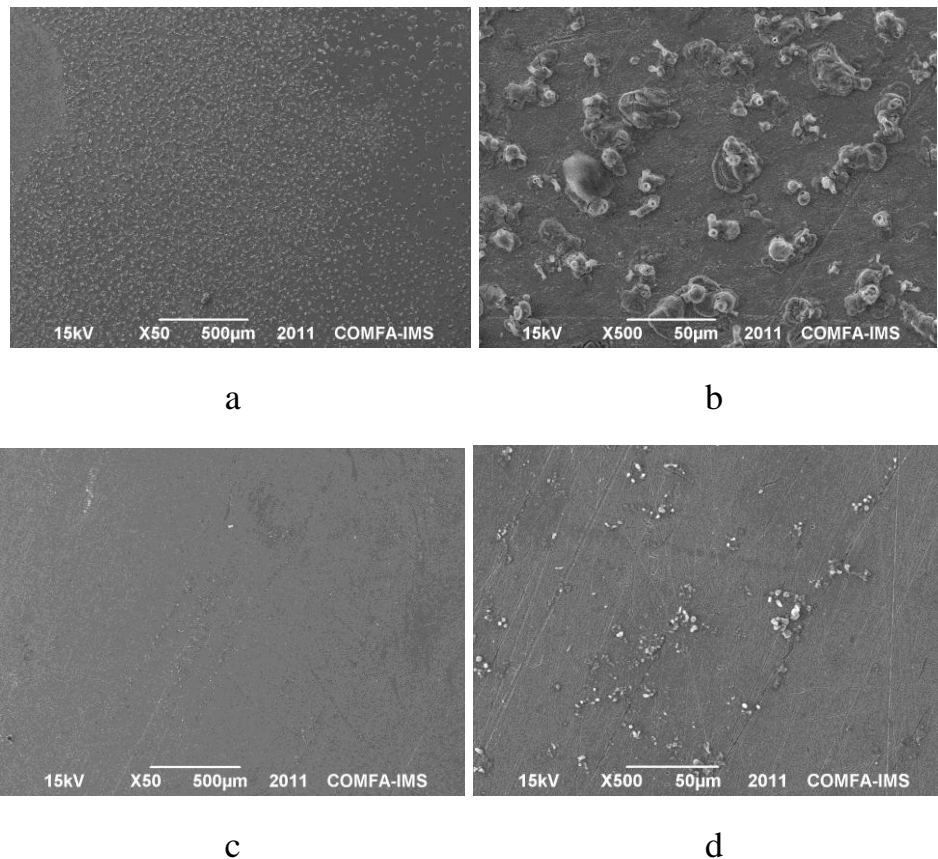


kép, gợi ý rằng caffeine hấp phụ phụ thuộc nồng độ lên ranh giới bề mặt thép/dung dịch. Sự giảm  $C_{dl}$  khi nồng độ caffeine tăng chứng tỏ có sự thay thế dần các phân tử nước trên bề mặt thép bởi hấp phụ các phân tử caffeine, làm giảm khả năng hòa tan Fe vào dung dịch [66].

- Caffeine có hai nhân thơm và chứa 3 nguyên tử N trong nhân thơm, 2 nguyên tử O dạng liên kết xeton, do đó mật độ electron trên caffeine khá lớn, có thể xảy ra hấp phụ vật lý caffeine lên thép.

#### ***d) Phương pháp phân tích SEM-EDS***

Các kết quả thu bằng các phương pháp trên được đối chứng bằng phương pháp chụp ảnh bề mặt SEM kết hợp phân tích bề mặt EDS. Hình 3.3 là ảnh chụp bề mặt với độ phóng đại 50 và 500 lần các mẫu thép CT3 ngâm trong dung dịch nền HCl 1N (a,b); nền có mặt caffeine 3,00 g/l (c,d) ngâm 1h ở 25°C



**Hình 3.3:** Ảnh chụp bề mặt thép CT3 ngâm trong dung dịch HCl 1N (a,b) có mặt caffeine 3,00 g/l (c,d) sau 1 giờ ngâm ở 25°C

Ta thấy, mẫu ngâm dung dịch nền có mật độ các trung tâm ăn mòn dày, các điểm ăn mòn to và sản phẩm ăn mòn được đẩy lên bề mặt trong khi mẫu

ngâm trong nền có mặt caffeine 3,00 g/l thì mật độ trung tâm ăn mòn giảm rõ rệt và kích thước các điểm ăn mòn rất nhỏ.

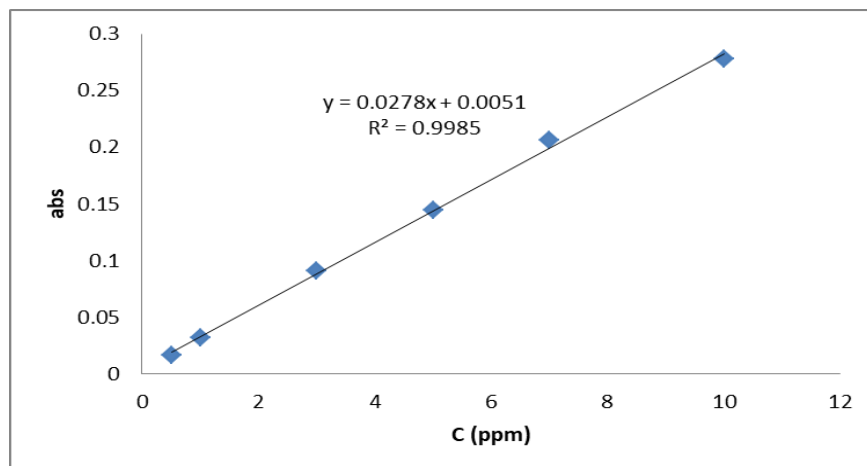
**Bảng 3.4 :** Kết quả phân tích EDS bề mặt thép CT3 ngâm trong dung dịch HCl 1N có và không có mặt caffeine 3,00 g/l sau 1 giờ ngâm ở 25°C (phụ lục 1.3):

Nguyên tố	% m <sub>Fe</sub>	% m <sub>O</sub>	% m <sub>Cl</sub>	% m <sub>C</sub>	% m <sub>Nguyên tố khác</sub>
HCl 1N	86,26	10,6	0,75	1,90	0,49
HCl + caffeine 3g/l	97,91	0,39	0,18	1,41	0,11

Kết quả này cũng khẳng định trong dung dịch HCl 1N có mặt caffeine 3,00 g/l, quá trình ăn mòn đã bị hạn chế đáng kể so với trong dung dịch không có caffeine. Kết quả này là một minh chứng sát thực chứng minh khả năng ức chế ăn mòn thép trong môi trường axit của caffeine [13,41].

#### e) Phương pháp phân tích

Xây dựng đường chuẩn Fe trong khoảng nồng độ từ 0,5 đến 10 ppm.



**Hình 3.4:** Đường chuẩn của sắt

Phương trình đường chuẩn:  $y = 0,0278x + 0,0051$

Hệ số tương quan :  $R^2 = 0,9985$

Phương trình đường chuẩn có độ tin cậy cao vì hệ số hồi quy tuyến tính R đạt yêu cầu  $0,99 \leq R^2 \leq 1$ .

Kết quả đo độ hấp thụ nguyên tử AAS của dung dịch sắt chuẩn có nồng độ 0,5 ppm nền HCl 0,001N + caffeine 1,00 g/l sau 6 lần đo được ghi trong bảng 3.5:

**Bảng 3.5:** Độ hấp thụ và nồng độ sắt của dung dịch sắt chuẩn 0,5 ppm đo lặp lại.

Lần đo	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Lần 4	Lần 5	Lần 6
Abs	0,0104	0,0138	0,0104	0,0139	0,0137	0,0138
Nồng độ sắt (ppm)	0,359	0,352	0,359	0,355	0,348	0,352

Từ kết quả bảng tính được:

+ Nồng độ trung bình  $\bar{x} = 0,3542$ .

+ Độ lệch chuẩn SD = 0,0044

+ LOD tính toán = 0,0132 ppm.

+ LOQ tính toán = 0,0396 ppm.

Trên cơ sở này, các dung dịch ngâm thép CT3 có thành phần HCl 1N, caffeine các nồng độ khác nhau ở nhiệt độ phòng được pha loãng xác định nồng độ Fe và tính hiệu quả ức chế ăn mòn thép thể hiện trong bảng 3.5:

**Bảng 3.6:** Đánh giá tốc độ ăn mòn và hiệu quả bảo vệ thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của caffeine theo phương pháp phân tích phổ AAS.

Nồng độ caffeine (g/l)	Độ pha loãng (lần)	abs	C (ppm)	H(%)
0,00	125	0,2542	22,404	
0,10	100	0,2110	14,812	33,89
0,50	100	0,1985	11,914	46,82
1,00	50	0,2722	9,609	57,11
3,00	50	0,2217	7,791	65,22
5,00	50	0,1888	6,609	70,51

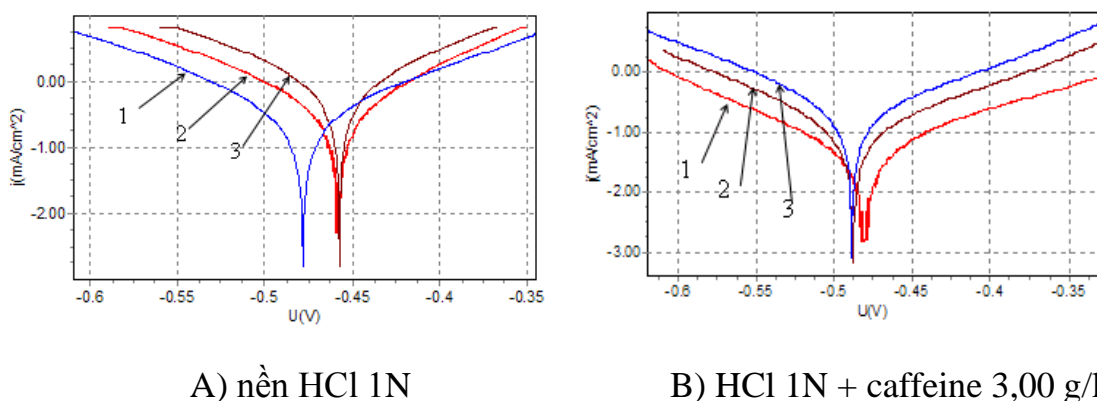
Kết quả của phương pháp phân tích về mặt giá trị nhỏ hơn so với các phương pháp trên, tuy nhiên về tương quan có thể thấy khá phù hợp: đó là nồng độ caffeine càng tăng, khả năng bảo vệ thép càng tăng. Giá trị nhỏ hơn do Fe chỉ là thành phần chính trong hợp kim được xác định, đại diện cho độ hòa tan của toàn hợp kim.

Như vậy, bốn phương pháp khác nhau đều cho kết quả có sự tương quan với nhau, đều khẳng định caffeine có khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N, khả năng ức chế ăn mòn tăng khi nồng độ caffeine tăng.

Nồng độ 3,00 – 5,00 g/l có hiệu quả bảo vệ cao và dung dịch ổn định được dùng tiếp trong nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ tới quá trình ăn mòn và ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N.

### 3.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Để khảo sát nhiệt độ tới quá trình ăn mòn và khả năng ức chế ăn mòn, điện cực thép CT3 được đặt trong bể điều nhiệt ở 25°C, 35°C và 45°C trong dung dịch HCl 1N có và không có mặt caffeine 3,00 g/l trong 1 giờ, sau đó đo điện trở phân cực và đường cong phân cực (Hình 3.5)



**Hình 3.5:** Đường cong phân cực dạng log của thép CT3 trong dung dịch HCl 1N không và có mặt caffeine 3,00 g/l ở các nhiệt độ khác nhau.

1 – 25°C;                      2 – 35°C;                      3 – 45°C

Hình 3.5 cho thấy, trong dung dịch nền HCl 1N có hoặc không có mặt caffeine 3,00 g/l khi nhiệt độ tăng thì mật độ dòng anot và catot của thép CT3 đều tăng dần chứng tỏ quá trình ăn mòn tăng khi nhiệt độ tăng. Điều này hoàn toàn phù hợp với thực tế và các lý thuyết. Khi có mặt caffeine thì thế ăn mòn dịch chuyển về phía âm hơn nhưng không nhiều so với khi không có mặt caffeine.

Hiệu quả bảo vệ thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của caffeine 3,00 g/l theo nhiệt độ trên cơ sở tốc độ ăn mòn tính từ điện trở phân cực (bảng 3.6) tính theo công thức 2.7.

Bảng 3.7 cho thấy: khi nhiệt độ tăng từ 25°C lên 45°C, hiệu quả ức chế ăn mòn có giảm nhưng không đáng kể.

**Bảng 3.7:** 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.

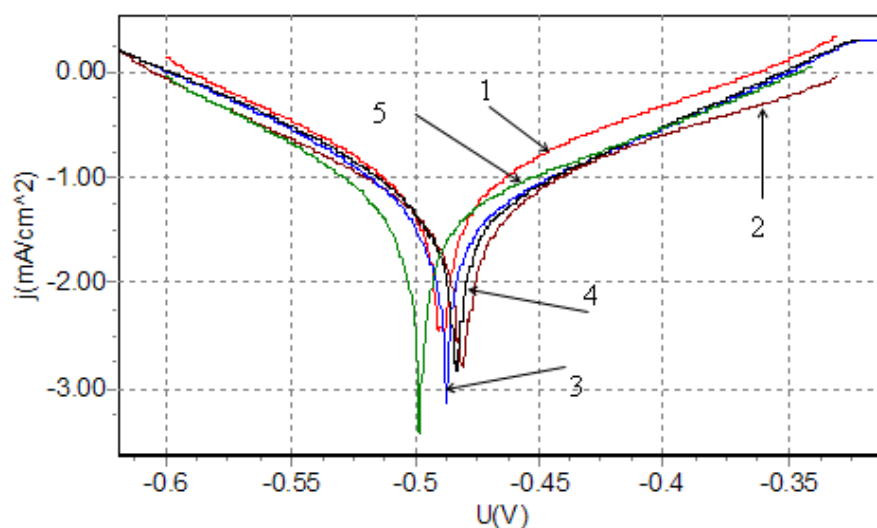
Dung dịch	$E_{am}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$v$ (mm/năm)	H%
Nền 25°C	-0,466	77,71	0,875	
Nền 35°C	-0,473	48,23	1,411	
Nền 45°C	-0,463	26,51	2,568	
Nền + Caffeine 3,00g/l 25°C	-0,467	464,49	0,146	83,27
Nền + Caffeine 3,00g/l 35°C	-0,467	241,78	0,282	82,36
Nền + Caffeine 3,00g/l 45°C	-0,477	123,23	0,552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

### 3.1.3. Ảnh hưởng của thời gian thử nghiệm

Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của caffeine được thử nghiệm theo hai phương pháp: phương pháp đo đường cong phân cực và đo tổng trở.

#### a) Phương pháp đo đường cong phân cực

Điện cực thép CT3 được ngâm trong dung dịch HCl 1N có mặt caffeine 3,00 g/l từ 1h đến 6 ngày, sau các thời gian xác định tiến hành đo điện trở phân cực và đường cong phân cực (Hình 3.6)



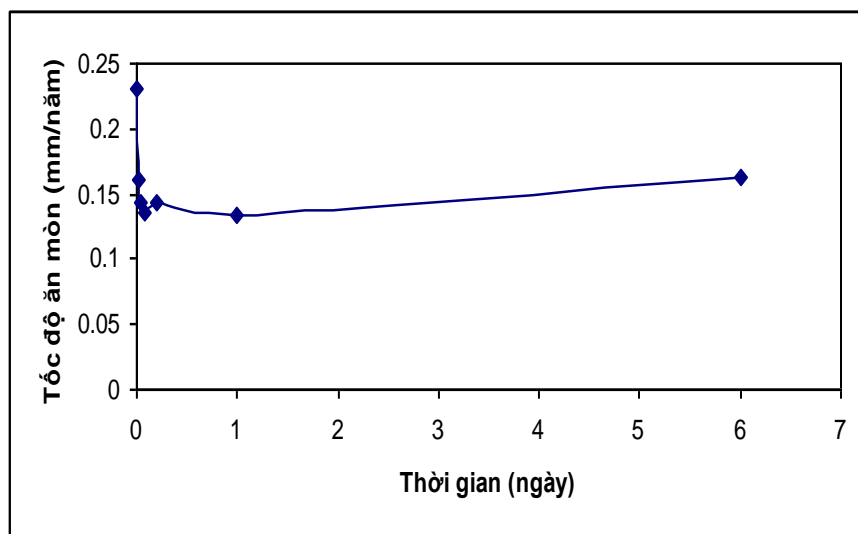
**Hình 3.6:** Đường cong phân cực dạng log của thép CT3 trong dung dịch HCl 1N có mặt caffeine 3,00 g/l ở các thời gian thử nghiệm khác nhau

1 – 30'      2 – 60'      3 – 300'      4 – 24h      5 – 144h

Hình 3.6 cho thấy khi thời gian thử nghiệm kéo dài chỉ có đường cong phân cực đo ở thời điểm 30 phút có mật độ dòng anốt lớn hơn đáng kể đường đo ở các thời điểm còn lại, các đường đo ở các thời điểm từ 60 phút đến 1 ngày gần như trùng nhau, cho đến thời gian thử nghiệm 6 ngày thì đường cong phân cực vẫn có mật độ dòng catot giảm nhẹ nhưng mật độ dòng anốt có dấu hiệu tăng nhẹ. Như vậy, quá trình tương tác (hấp phụ) giữa bề mặt thép và caffeine có thể đạt tới cân bằng ở khoảng 60 phút. Sau khi cân bằng đạt được thì tương tác khá ổn định thể hiện trên các đường cong phân cực rất ít thay đổi tới 6 ngày. Các kết quả tính toán từ đường đo điện trở phân cực cho trong bảng 3.8 và hình 3.7.

**Bảng 3.8:** Các đặc trưng quá trình ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 1N có mặt caffeine nồng độ 3,00 g/l theo thời gian (phương pháp điện hóa)

t (phút)	$E_{am}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$vx10$ (mm/năm)
5	-0,487	295,68	2,30
30	-0,480	345,23	1,60
60	-0,466	464,49	1,44
120	-0,477	500,18	1,36
300	-0,500	469,37	1,44
1440 (1 ngày)	-0.486	502,12	1,34
8640 (6 ngày)	-0.498	413,26	1,62



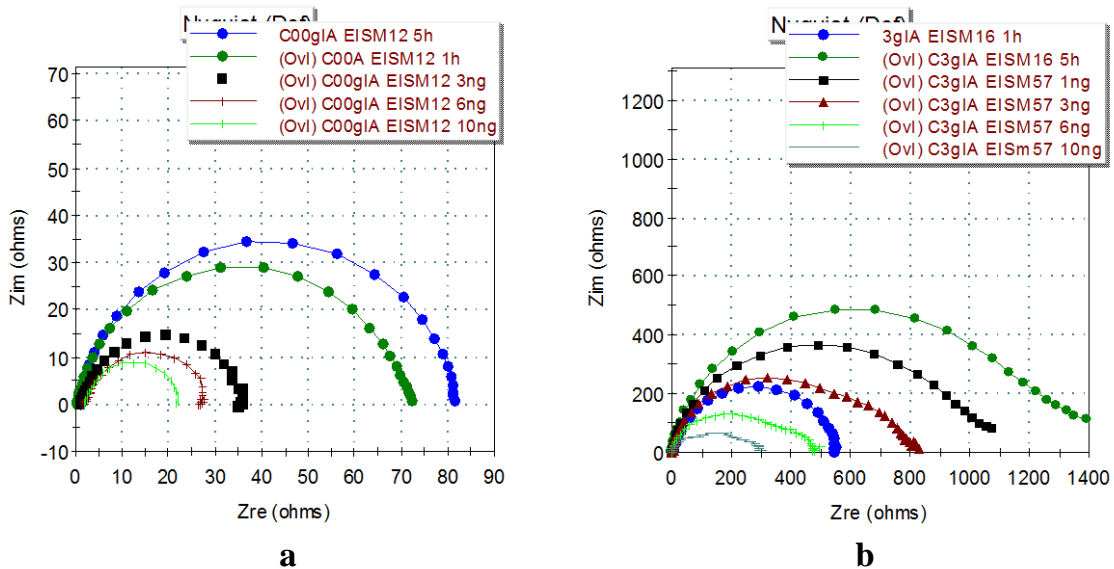
**Hình 3.7:** Tốc độ ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N có mặt caffeine 3,00 g/l ở 25°C theo thời gian thử nghiệm.

Từ bảng 3.8 và hình 3.7 ta thấy tốc độ ăn mòn của thép CT3 trong dung dịch HCl 1N có mặt caffeine 3,00 g/l giảm dần khi thời gian tăng, sự giảm nhanh ở khoảng 60 phút đầu tiên, sau đó tương đối ổn định tới khoảng 1 ngày rồi ổn định dần. Điều này cho thấy tác dụng của caffeine khá ổn định theo thời gian.

### b) Phương pháp tổng trở

Mẫu điện cực thép CT3 ngâm trong dung dịch HCl 1N và HCl 1N có mặt caffeine 3,00 g/l từ 1h đến 10 ngày và đo tổng trở sau các thời gian xác định. Phổ tổng trở thu được trên hình 3.8.

Đồ thị Nyquist của thép CT3 trong dung dịch HCl 1N từ 1h đến 10 ngày đều chỉ gồm một bán nguyệt khá lý tưởng đặc trưng cho quá trình ăn mòn, đường kính của cung đặc trưng cho điện trở chuyển điện tích quá trình ăn mòn, bán kính theo trục ảo của cung đặc trưng cho điện dung lớp kép tạo thành trên bề mặt phân cách pha điện cực và dung dịch điện ly. Điều này phù hợp với thực tế là trong dung dịch HCl 1N quá trình ăn mòn xảy ra mạnh hơn, giai đoạn khuếch tán sản phẩm ăn mòn vào dung dịch đủ nhanh nên không tồn tại lớp sản phẩm ăn mòn bám trên bề mặt điện cực và không tồn tại đồ thị dạng hai bán nguyệt. Ở thời điểm thử nghiệm 1 giờ đến 5 giờ, trở kháng tăng nhưng khi thời gian thử nghiệm kéo dài tới hơn 1 ngày thì trở kháng lại giảm.



**Hình 3.8:** Phổ tổng trở của thép CT3 trong dung dịch HCl 1N (a) có mặt caffeine 3,00 g/l (b) ở các thời gian ngâm mẫu khác nhau

Đồ thị Nyquist của thép CT3 trong dung dịch HCl 1N có mặt caffeine 3,00 g/l có trở kháng tăng gấp 8 đến khoảng 15 lần so với trong dung dịch không

có caffeine. Đồng thời dạng đồ thị Nyquist cũng có sự thay đổi, cung bán nguyệt bị nén mạnh và khi thời gian thử nghiệm đến 1 ngày và dài hơn thì dạng hai bán nguyệt chồng lên nhau xuất hiện khá rõ nét, điều đó cho thấy ở thời điểm 1h đến 5h đồ thị đã có hai cung nhưng sự chồng chập làm sự nhận dạng khó khăn. Hai bán nguyệt này gồm bán nguyệt thứ nhất đặc trưng cho lớp hấp phụ của caffeine lên bề mặt thép tạo thành lớp che chắn, cản trở sự xâm nhập của dung dịch đến bề mặt điện cực, bán nguyệt thứ hai đặc trưng cho tương tác xảy ra tại bề mặt điện cực, chính là quá trình ăn mòn dưới lớp hấp phụ [32,41]. Nếu xem xét là dấu hiệu của bán nguyệt thứ hai bắt đầu xuất hiện ở đồ thị Nyquist 1 ngày thì sau 1 đến 5 giờ thử nghiệm, caffeine hấp phụ không đồng đều trên toàn bộ bề mặt thép, chưa đủ tạo thành lớp che chắn mà chỉ có tác dụng làm tăng mạnh điện trở chuyển điện tích quá trình ăn mòn, đồng thời bán nguyệt dạng bị nén mạnh chứng tỏ giá trị điện dung lớp kép không phù hợp mà giá trị CPE đặc trưng cho tính không đồng nhất và bề dày của lớp hấp phụ phù hợp hơn. Khi tới 1 ngày, lớp hấp phụ đã hình thành ổn định trên toàn bộ bề mặt thép thì quá trình khuếch tán qua lớp hấp phụ chậm lại và bán nguyệt thứ hai của quá trình ăn mòn rõ ràng hơn.

Giống như đồ thị Nyquist thép CT3 trong dung dịch nền HCl 1N, khi có mặt caffeine 3,00g/l thì trở kháng cũng tăng mạnh từ 1 đến 5 giờ thử nghiệm, sau đó thời gian thử nghiệm tăng lên thì trở kháng của hệ giảm dần, tuy nhiên trở kháng của hệ có caffeine luôn lớn hơn hệ không có caffeine 8 đến khoảng 15 lần chứng tỏ caffeine vẫn duy trì được hiệu quả ức chế ăn mòn tốt cho tới 10 ngày.

Như vậy, hai phương pháp đều khẳng định khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của caffeine đến 10 ngày là tốt.

### **3.1.4. Ảnh hưởng của nồng độ axit và loại axit**

Để xem xét sự ảnh hưởng của nồng độ axit HCl tới khả năng bảo vệ của caffeine cho thép CT3. Chúng tôi tiến hành thêm đánh giá nhanh bằng phương pháp phân tích tốc độ ăn mòn dung dịch HCl 0,001 N. Kết quả thể hiện trong bảng 3.9.

So sánh kết quả bảng 3.9 và bảng cho 3.6 thấy trong dung dịch HCl 0,001 N, tốc độ ăn mòn thép CT3 xảy ra giảm đáng kể so với trong dung dịch HCl 1 N, hiệu quả bảo vệ của cùng nồng độ caffeine trong dung dịch HCl 0,001 N cũng cao hơn, (tuy nhiên tại điểm 5,00 g/l caffeine thì có sự giảm hiệu quả bảo vệ bất thường). Điều này có thể lý giải do nồng độ tác nhân ăn mòn giảm đáng kể.



**Bảng 3.9:** *Đánh giá tốc độ ăn mòn và hiệu quả bảo vệ thép CT3 trong dung dịch HCl 0,001N của caffeine theo phương pháp phân tích phổ AAS.*

Nền HCl 0,001N			Nền H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,001N		
Nồng độ caffeine (g/l)	Nồng độ Fe (ppm)	Hiệu quả bảo vệ (%)	Nồng độ caffeine (g/l)	Nồng độ Fe (ppm)	Hiệu quả bảo vệ (%)
0,00	5,965		0,00	5,949	
0,10	2,969	50,23			
0,50	2,720	54,43			
1,00	2,568	56,96	1,00	4.157	30.12
2,50	2,246	62,35			
3,00	2,085	65.04	3,00	3.117	47.60
5,00	2,502	58,05	5,00	2.851	42.08
			7,50	2.211	62.73
			10,00	1.685	71.67

So sánh giữa HCl và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> thì trong môi trường HCl hiệu quả bảo vệ cao hơn. Điều này có thể là do ảnh hưởng của gốc axit.

*Để đánh giá khả năng kết hợp giữa caffeine với các cation hoặc anion vô cơ nhằm nâng cao khả năng ức chế ăn mòn của caffeine, trong các nội dung tiếp theo, để đánh giá nhanh, chúng tôi tiến hành đánh giá tốc độ ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl có mặt hỗn hợp caffeine với Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> bằng phương pháp phân tích phổ AAS.*

### **3.2. KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN THÉP CT3 TRONG DUNG DỊCH HCl 0,001 N CỦA HỖN HỢP CAFFEINE VỚI CATION Mn<sup>2+</sup> HOẶC Zn<sup>2+</sup>**

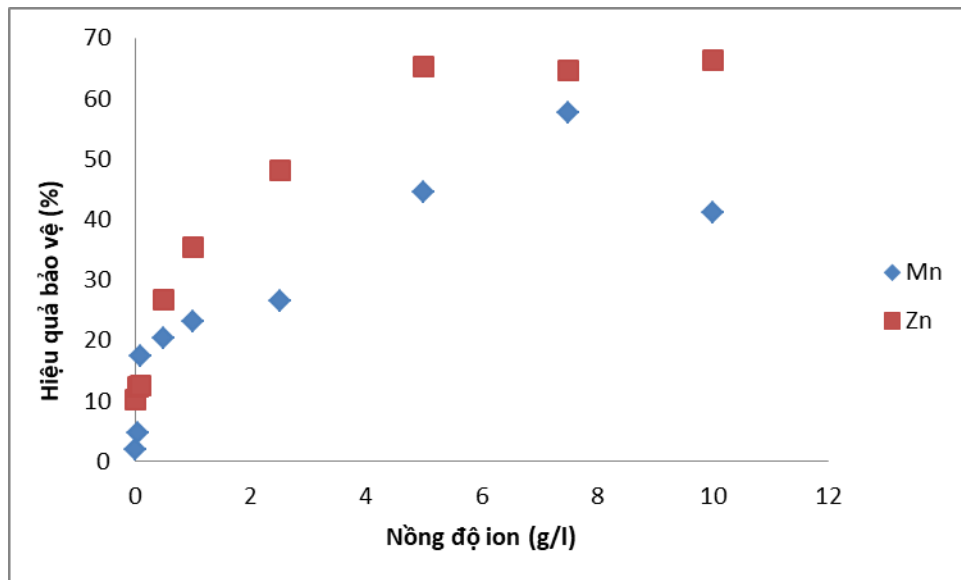
#### **3.2.1. Khả năng ức chế ăn mòn của Mn<sup>2+</sup> và Zn<sup>2+</sup> độc lập**

Để đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của các chất ức chế Mn<sup>2+</sup> và Zn<sup>2+</sup> độc lập cho thép CT3 trong môi trường axit HCl 0,001N, mẫu thép được ngâm 60 phút trong dung dịch HCl 0,001N không có mặt chất ức chế và ngâm mẫu thép trong dung dịch HCl 0,001N có mặt các ion kim loại Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> ở các nồng độ khác nhau, sau đó tiến hành đo dung dịch thu được bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử

AAS thu được nồng độ của Fe. Từ đó tính ra được hiệu suất ức chế ăn mòn. Các kết quả tính toán được trình bày trong bảng 3.10 và hình 3.9.

**Bảng 3.10:** Hiệu quả ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 0,001N khi có mặt các chất ức chế độc lập  $Mn^{2+}$  và  $Zn^{2+}$  ở các nồng độ khác nhau.

Nồng độ chất ức chế (g/l)	$Mn^{2+}$		$Zn^{2+}$	
	Nồng độ Fe (ppm)	Hiệu quả bảo vệ (%)	Nồng độ Fe (ppm)	Hiệu quả bảo vệ (%)
0,00	5,978		5,949	
0,01	5,862	1,94	5,340	10,24
0,05	5,696	4,72	5,220	12,25
0,10	4,938	17,40	5,202	12,56
0,50	4,762	20,34	4,356	26,78
1,00	4,592	23,19	3,848	35,32
2,50	3,820	26,43	3,091	48,04
5,00	3,320	44,46	2,070	65,20
7,50	1,930	67,71	2,110	64,53
10,00	3,520	41,12	2,000	66,38



**Hình 3.9:** Hiệu suất bảo vệ thép CT3 trong môi trường HCl 0,001N khi có mặt ion  $Mn^{2+}$  hoặc ion  $Zn^{2+}$  ở các nồng độ khác nhau.

Nhìn vào hình 3.9: đường biểu diễn hiệu quả bảo vệ ăn mòn thép CT3 trong môi trường axit HCl 0,001N tăng khi nồng độ  $Mn^{2+}$  tăng nhưng đến một nồng độ

của chất ức chế nhất định hiệu quả bảo vệ ăn mòn lại giảm. Ở nồng độ  $Mn^{2+}$  0,01 g/l, 0,05 g/l hiệu quả đạt rất thấp không bảo vệ được ăn mòn. Khi tăng nồng độ  $Mn^{2+}$  trong môi trường HCl 0,001N từ 0,1 – 2,5 g/l hiệu quả bảo vệ ăn mòn tăng nhưng không đáng kể chỉ đạt 26,43 % ở nồng độ  $Mn^{2+}$  2,5 g/l. Tiếp tục tăng nồng độ của chất ức chế  $Mn^{2+}$  từ 2,5 lên 7,5 g/l hiệu quả bảo vệ tăng cao từ 26,43 % lên 57,71 % tức là tăng. Hiệu quả bảo vệ ăn mòn cao nhất ở nồng độ 7,5 g/l đạt 57,71 % tăng lên lần so với hiệu quả bảo vệ ở nồng độ 0,01 g/l. Tuy nhiên khi tăng nồng độ  $Mn^{2+}$  lên 10,00 g/l hiệu quả bảo vệ lại giảm so với hiệu quả bảo vệ ở nồng độ 7,5 g/l.

Hiệu quả bảo vệ ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 0,001N của chất ức chế  $Zn^{2+}$  tăng lên khi tăng nồng độ chất ức chế. Ở nồng độ 0,01 g/l hiệu quả bảo vệ ăn mòn của  $Zn^{2+}$  chỉ đạt 10,24 %. Nhưng khi tăng nồng độ  $Zn^{2+}$  từ 0,05 g/l lên 2,50 g/l hiệu quả bảo vệ tăng cao từ 12,25 % lên 48,04 %. Tiếp tục tăng nồng độ  $Zn^{2+}$  từ 2,5 g/l lên 10 g/l hiệu quả bảo vệ tăng và hiệu quả bảo vệ đạt cao nhất ở nồng độ  $Zn^{2+}$  10 g/l đạt 66,38 % tăng 6,48 lần so với hiệu quả của  $Zn^{2+}$  ở nồng độ 0,01 g/l.

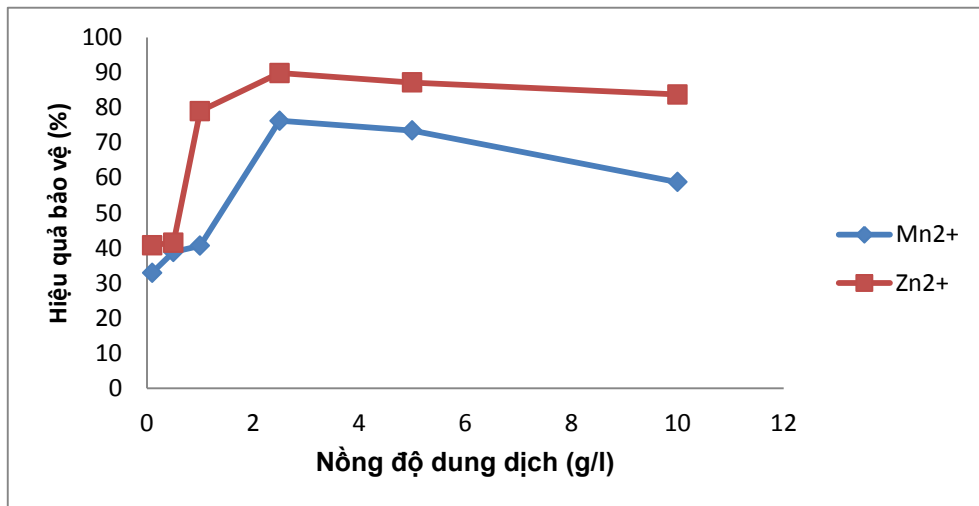
Như vậy, hiệu quả bảo vệ ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 0,001N của  $Zn^{2+}$  cao hơn  $Mn^{2+}$ . Tuy nhiên, hiệu quả bảo vệ ăn mòn cao nhất chưa đạt tới 70 %.

### 3.2.2. Khả năng ức chế ăn mòn của hỗn hợp caffeine với ion $Mn^{2+}$ hoặc $Zn^{2+}$

Nghiên cứu tương tự được thực hiện nhưng với ức chế ăn mòn là các hệ hỗn hợp caffeine 3,00 g/l và  $Mn^{2+}$  (hoặc  $Zn^{2+}$ ) ở các nồng độ khác nhau. Các kết quả được thể hiện ở bảng 3.11 và hình 3.10:

**Bảng 3.11:** Hiệu quả ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 0,001N khi có mặt hỗn hợp chất ức chế Caffeine 3,00 g/l và  $Mn^{2+}$  ở các nồng độ khác nhau.

Nồng độ chất ức chế kết hợp với Caffeine 3,00 g/l (g/l)	$Mn^{2+}$		$Zn^{2+}$	
	Nồng độ Fe (ppm)	Hiệu quả bảo vệ (%)	Nồng độ Fe (ppm)	Hiệu quả bảo vệ (%)
Nền HCl 0,001N	5,978		5,949	
Nền HCl 0,001N + Caffeine 3,00 g/l	1,881	68,53	1,817	69,45
0,10	4,011	32,90	3,524	40,76
0,50	3,656	38,84	3,481	41,49
1,00	3,55	40,62	1,252	78,95
2,50	1,421	76,22	0,606	89,82
5,00	1,589	73,43	0,767	87,10
10,00	2,466	58,74	0,969	83,71



**Hình 3.10:** Hiệu suất bảo vệ ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 0,001N của hỗn hợp caffeine 3,00 g/l với các ion kim loại Mn<sup>2+</sup> hoặc Zn<sup>2+</sup>.

Từ hình 3.10 ta nhận thấy rằng:

- Hỗn hợp caffeine và Zn<sup>2+</sup> có khả năng bảo vệ cao hơn hỗn hợp caffeine và Mn<sup>2+</sup>.

- Hai hỗn hợp đều có đặc điểm giống nhau: ở vùng nồng độ ion kim loại thấp dưới 1,00 g/l thì hiệu quả thấp hơn cả khi dùng caffeine độc lập, từ vùng nồng độ ion kim loại từ 1,00 g/l trở lên, hiệu quả bảo vệ tăng nhanh và cao hơn khi dung độc lập caffeine. Khả năng bảo vệ của hỗn hợp luôn cao hơn khi sử dụng độc lập kim loại. Và Hiệu quả bảo vệ tăng dần đến nồng độ ion kim loại đạt 2,5 g/l, khi nồng độ ion kim loại vượt giá trị này thì hiệu quả bảo vệ lại giảm. Hiệu quả bảo vệ cao nhất của hỗn hợp caffeine – Zn<sup>2+</sup> đạt xấp xỉ 89% còn hỗn hợp caffeine – Mn<sup>2+</sup> đạt xấp xỉ 76% .

Điều này cho thấy, hiệu quả bảo vệ chủ yếu do caffeine gây ra, khi hàm lượng kim loại nhỏ, chúng trở thành tạp làm hạn chế khả năng bảo vệ của caffeine, khi tăng lên thì xảy ra tác dụng tương hỗ, tuy nhiên ở nồng độ cao thì lại gây hiệu ứng giảm.

- Sau điểm cực đại, hiệu quả bảo vệ của hỗn hợp caffeine – Zn là khá ổn định, giảm không đáng kể, nhưng hỗn hợp caffeine – Mn thì giảm nhanh. Điều này có thể do khả năng tương tác hoặc kết hợp của Mn với caffeine kém Zn với caffeine.

- Tuy nhiên, các kết quả này đang cho thấy hiệu quả cao hơn so với các nghiên cứu [14,49].

Như vậy, dễ thấy, hiệu quả bảo vệ của độc lập các ion kim loại như Zn và Mn là không cao, khi kết hợp với caffeine ở nồng độ thấp (dưới 1,00 g/l), chúng gây hạn chế khả năng bảo vệ của caffeine, tuy nhiên, ở nồng độ trên 1,00 g/l thì hỗn hợp caffeine 3,00 g/l – Zn<sup>2+</sup> là khá tốt, với giá trị hiệu suất bảo vệ gần 90% cho thấy khả năng ứng dụng của hỗn hợp này là khá tốt.

### 3.3. KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN THÉP CT3 TRONG DUNG DỊCH HCl 1N CỦA HỖN HỢP CAFFEINE VỚI ANION Br<sup>-</sup> HOẶC I<sup>-</sup>

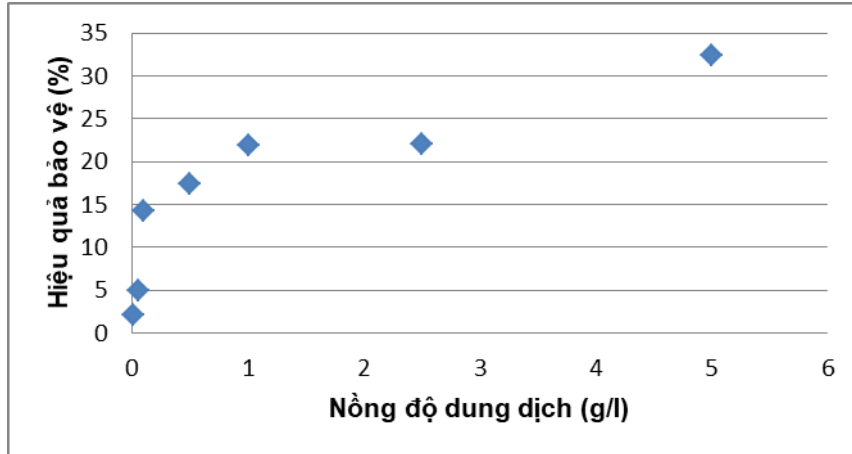
#### 3.3.1. Ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl của anion Br<sup>-</sup> và hỗn hợp caffeine – Br<sup>-</sup>

##### 3.3.1.1. Khả năng ức chế ăn mòn của kalibromua

Để đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của bromua cho thép CT3 trong môi trường axit HCl 1 N, thí nghiệm được tiến hành với các dung dịch HCl 1 N không và có bromua với nồng độ từ 0,01 g/l đến 5,00 g/l. Tốc độ ăn mòn được xác định thông qua xác định nồng độ hòa tan của sắt trong các dung dịch nghiên cứu bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa AAS. Kết quả thu được trong bảng 3.12 và hình 3.11.

**Bảng 3.12:** Hiệu quả ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của Br<sup>-</sup> ở các nồng độ khác nhau

Nồng độ Br <sup>-</sup> trong dung dịch HCl 1 N (g/l)	Nồng độ Fe (ppm)	Hiệu quả bảo vệ (%)
0,00	22,404	
0,01	21,912	2,19
0,05	21,296	4,95
0,10	19,199	14,30
0,50	18,497	17,44
1,00	17,497	21,90
2,50	17,464	22,05
5,00	15,154	32,36



**Hình 3.11:** Hiệu quả bảo vệ thép CT3 trong dung dịch HCl 1N của bromua

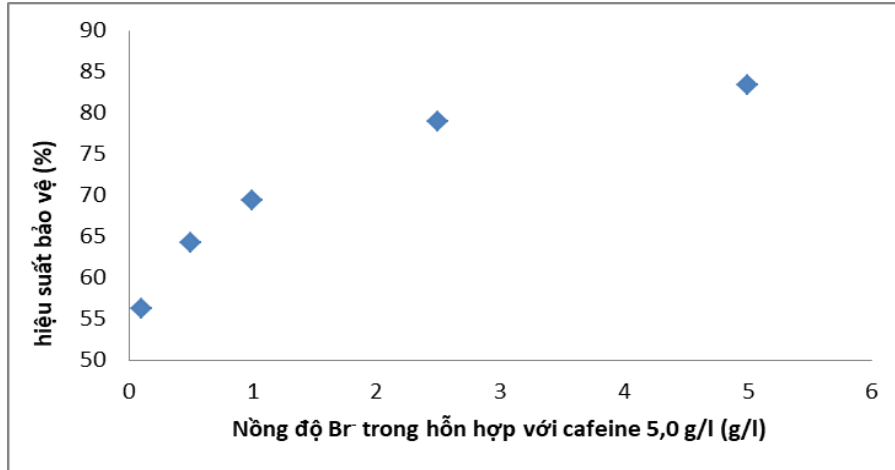
Nhìn vào hình 3.11 ta có thể thấy: hiệu quả ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 1 N khi có bromua rất thấp, ở nồng độ bromua (dưới 0,10 g/l), hiệu quả bảo vệ nhỏ, gần như không đáng kể. Ở nồng độ bromua cao hơn 0,10 g/l hiệu quả bảo vệ có tăng nhưng vẫn rất thấp chỉ đạt 32,36 % (chưa đến 50%) ở nồng độ Br<sup>-</sup> 5,00 g/l. Với kết quả này, không thể sử dụng bromua làm chất ức chế ăn mòn cho thép CT3 trong môi trường axit HCl 1 N.

### 3.3.1.2. Khả năng ức chế ăn mòn của hỗn hợp caffeine và ion bromua

Các mẫu thép CT3 được ngâm 20 phút trong dung dịch HCl 1 N có mặt caffeine 5,00 g/l kết hợp với bromua ở các nồng độ khác nhau từ 0,01 g/l đến 5,00 g/l và không có mặt chất ức chế. Kết quả được thể hiện trong bảng 3.13 và hình 3.12.

**Bảng 3.13:** Hiệu quả ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1 N của hỗn hợp caffeine - bromua

Nồng độ chất ức chế trong dung dịch HCl 1 N		Nồng độ Fe (ppm)	Hiệu quả bảo vệ (%)
Caffeine 0,00 g/l + Br <sup>-</sup> 0,00 g/l		22,404	
Caffeine 5,00 g/l		6,609	70,51
Caffeine 5,00 g/l	Br <sup>-</sup> 0,10 g/l	9,817	56,18
	Br <sup>-</sup> 0,50 g/l	8,021	64,20
	Br <sup>-</sup> 1,00 g/l	6,873	69,32
	Br <sup>-</sup> 2,50 g/l	4,708	78,99
	Br <sup>-</sup> 5,00 g/l	3,721	83,39

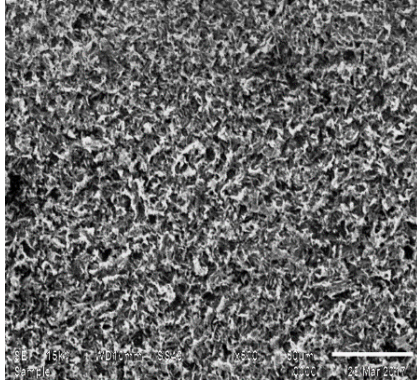


**Hình 3.12:** Hiệu quả bảo vệ thép CT3 trong môi trường HCl 1 N của hỗn hợp caffeine 5,00 g/l – bromua

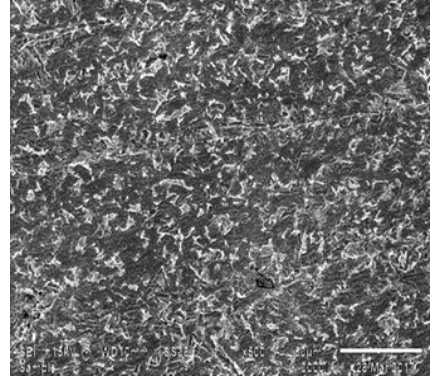
Từ hình 3.12 ta nhận thấy khi thêm  $\text{Br}^-$  ở các nồng độ khác nhau vào dung dịch HCl 1N + caffeine 5,00 g/l thì chúng đều có khả năng hạn chế ăn mòn. Khả năng ức chế ăn mòn của hỗn hợp tăng khi tăng nồng độ của  $\text{Br}^-$ .

Nhìn vào bảng 3.13 cho thấy: Khi kết hợp caffeine 5,00 g/l với bromua ở các nồng độ khác nhau: Hỗn hợp có nồng độ bromua 0,10 g/l hiệu quả bảo vệ đạt 56,18%, ở nồng độ bromua từ 0,50 g/l - 1,00 g/l hiệu quả bảo vệ tăng so với bromua độc lập, không tăng so với khi sử dụng độc lập caffeine trong cùng môi trường nghiên cứu. Khi tăng nồng độ  $\text{Br}^-$  từ 2,50 g/l - 5,00 g/l thì hiệu quả bảo vệ ức chế ăn mòn của hỗn hợp tăng đáng kể và hiệu quả ức chế ăn mòn đạt khoảng 83%. Ở nồng độ  $\text{Br}^-$  lớn hơn 2,50 g/l thì hiệu quả bảo vệ của hỗn hợp đạt tới khoảng 83% so với khoảng 70% của caffeine hay khoảng 30% của  $\text{Br}^-$ . Đây là một sự tăng đáng kể và hiệu quả đạt được là khá tốt.

Từ kết quả nghiên cứu trên có thể thấy khi kết hợp caffeine 5,00 g/l với bromua ở các nồng độ khác nhau có hiệu quả bảo vệ khá cao, đặc biệt ở vùng nồng độ bromua 2,50 g/l - 5,00 g/l. Để kiểm tra kết quả nghiên cứu về khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường HCl 1N bằng phương pháp phân tích, chúng tôi tiếp tục kết hợp với phương pháp chụp ảnh vi mô SEM nghiên cứu. Mẫu Thép CT3 ngâm 1 giờ trong các dung dịch thử nghiệm (HCl 1N không có và có các chất ức chế khác nhau) rồi rửa nhẹ bằng nước, làm khô đem chụp ảnh với tốc độ phóng đại 500 lần thể hiện trên ảnh 3.14.



(a) Nền HCl 1N

(b) Nền + Caffeine 5,00 g/l + Br<sup>-</sup> 5,00 g/l

**Hình 3.13:** Ảnh SEM mẫu thép CT3 trong dung dịch HCl 1N khi không và có mặt hỗn hợp Caffeine 5,00 g/l + Br<sup>-</sup> 5,00 g/l

Nhìn vào hình 3.13a ta thấy khi không có caffeine và bromua trong môi trường axit HCl 1 N thì bề mặt mẫu thép CT3 bị ăn mòn mạnh các trung tâm ăn mòn bị phá vỡ và nứt rộng, lớp sản phẩm ăn mòn dày đặc, mẫu đã bị ăn mòn nhiều. Khi kết hợp chất ức chế caffeine 5,0 g/l với bromua KBr 5,00 g/l (hình 3.13b) thấy bề mặt mẫu thép CT3 mật độ và kích thước của các điểm ăn mòn nhỏ và thưa hơn.

Kết quả nghiên cứu bằng phương pháp chụp ảnh bề mặt vi mô (SEM) cho thấy khi kết hợp caffeine với bromua có khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường axit nhưng mật độ điểm ăn mòn còn khá cao.

### 3.3.2. Ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1 N của hỗn hợp caffeine – I<sup>-</sup>

Khác Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> đã được biết đến là chất có khả năng ức chế ăn mòn khá tốt, Trong nghiên cứu này, chúng tôi chỉ đánh giá sơ bộ khả năng ức chế của I<sup>-</sup> ở 4 nồng độ : 0,50 g/l; 1,00 g/l; 2,50 g/l và 5,00 g/l và kết hợp bốn nồng độ này với các dung dịch caffeine có nồng độ khác nhau từ 0,10 g/l đến 5,00 g/l. Kết quả thu được trong bảng 3.14.



**Bảng 3.14:** Hiệu quả ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1 N của dung dịch iodua và của hỗn hợp caffeine – iodua

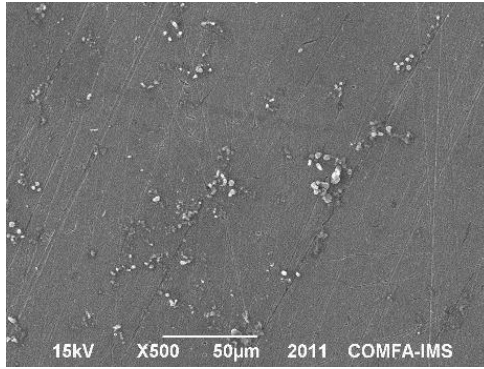
Chất ức chế	I <sup>-</sup> 0,50 g/l + C		I <sup>-</sup> 1,00 g/l + C		I <sup>-</sup> 2,50 g/l + C		I <sup>-</sup> 5,00 g/l + C	
	C <sub>Fe</sub> (ppm)	H (%)	C <sub>Fe</sub> (ppm)	H (%)	C <sub>Fe</sub> (ppm)	H (%)	C <sub>Fe</sub> (ppm)	H (%)
0,00	22,404	-	22,404	-	22,404	-	22,404	-
I <sup>-</sup>	12,896	42,44	10,787	51,85	9,085	59,45	7,165	68,02
C 0,10g/l	10,232	54,33	9,286	58,55	7,398	66,98	6,609	70,50
C 0,50g/l	9,024	59,72	7,555	66,28	5,928	73,54	4,490	79,96
C 1,00g/l	7,467	66,67	5,782	74,19	4,604	79,45	5,150	85,94
C 2,50g/l	5,928	73,54	3,840	82,86	3,143	85,97	2,047	90,86
C 5,00g/l	5,141	77,05	2,615	88,33	1,895	91,54	1,328	94,07

Từ bảng 3.14 ta thấy:

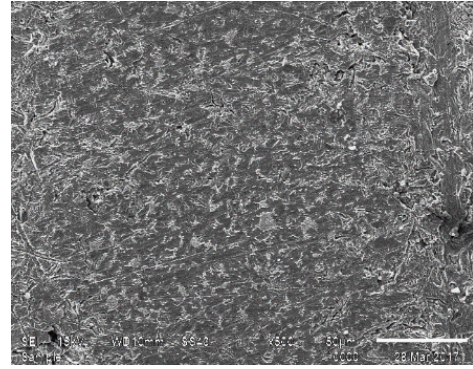
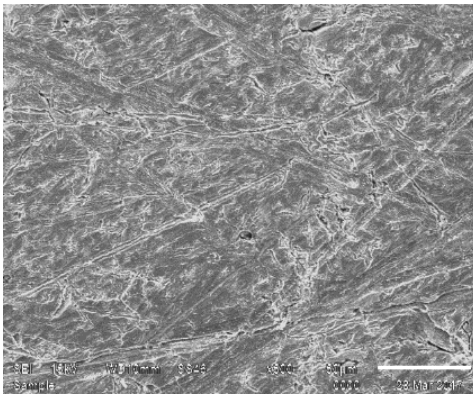
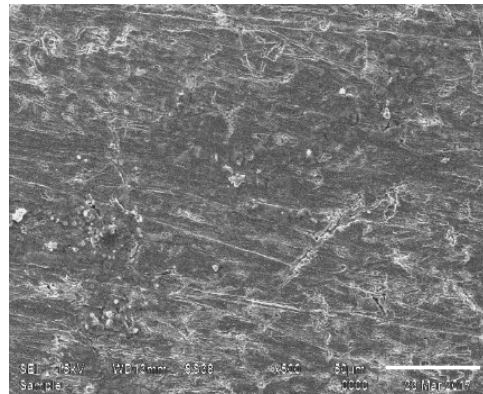
- Ở nồng độ I<sup>-</sup> 0,5 g/l, hiệu quả ức chế đã đạt khoảng 42%; khi nồng độ I<sup>-</sup> tăng dần thì hiệu quả ức chế cũng tăng dần, ở nồng độ I<sup>-</sup> 5,0 g/l hiệu quả ức chế khá cao, đạt khoảng 68%.

- Khi sử dụng kết hợp I<sup>-</sup> với caffeine, hiệu quả bảo vệ đều tăng lên so với khi sử dụng độc lập I<sup>-</sup> hay caffeine. Nồng độ ion I<sup>-</sup> trong hỗn hợp tăng từ 0,50 g/l đến 2,50 g/l thì hiệu quả bảo vệ của hỗn hợp cùng nồng độ caffeine cũng tăng dần. Điều này chứng tỏ giữa I<sup>-</sup> và caffeine có sự cộng hưởng lẫn nhau và làm khả năng ức chế ăn mòn của hỗn hợp đều tăng so với khi chỉ dùng caffeine hay I<sup>-</sup> làm chất ức chế. Hỗn hợp có tác dụng bảo vệ tốt nhất được chọn là hỗn hợp I<sup>-</sup> 5,00 g/l + caffeine 5,00 g/l, hiệu quả đạt tới khoảng 94%.

Để đánh giá đặc điểm bề mặt thép trong quá trình ăn mòn, chúng tôi tiến hành nghiên cứu đặc trưng bề mặt vi mô SEM của mẫu thép CT3 trong các môi trường nghiên cứu, kết quả thể hiện trên hình 3.15.



a) HCl 1N + C 5,00 g/l (UC1)

b) UC1 + I<sup>-</sup> 1,00 g/lc) UC1 + I<sup>-</sup> 2,50 g/ld) UC1 + I<sup>-</sup> 5,00 g/l

**Hình 3.14:** 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<sup>-</sup> ở 25<sup>0</sup>C

Hình 3.14a, bề mặt mẫu thép ngâm trong dung dịch HCl 1 N có mặt caffeine 5,00 g/l so với 3.13a thì số điểm ăn mòn, kích thước sản phẩm ăn mòn đã giảm rõ rệt. Các hình 3.14c, 3.14d, 3.14e, là bề mặt thép trong dung dịch HCl 1 N khi có mặt của caffeine 5,00 g/l và I<sup>-</sup> 1,00 g/l; I<sup>-</sup> 2,5 g/l; I<sup>-</sup> 5,0 g/l thì mật độ lỗ ăn mòn giảm rõ rệt và không bị ăn mòn sâu. Các mẫu này theo phương pháp phân tích đều có hiệu suất bảo vệ đạt khoảng trên 80%. Bề mặt có số điểm ăn mòn ít nhất và kích thước sản phẩm ăn mòn rất nhỏ là khi sử dụng ức chế hỗn hợp I<sup>-</sup> 5,00 g/l + C 5,00 g/l. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được từ phương pháp phân tích,

Và như vậy, hỗn hợp I<sup>-</sup> và caffeine có khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 1 N tốt hơn hỗn hợp Br<sup>-</sup> và caffeine, trong đó, nồng độ I<sup>-</sup> và caffeine càng cao thì khả năng ức chế càng tốt. Ở nồng độ I<sup>-</sup> 5,0 g/l và caffeine 5,0 g/l hiệu quả đạt được 94%,

### 3.4. NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ VÀ ĐẶC TRƯNG NHIỆT ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH ỨNG DỤNG ỨNG DỤNG CT3 TRONG MÔI TRƯỜNG AXIT

#### 3.4.1. Cơ chế hấp phụ của chất ức chế

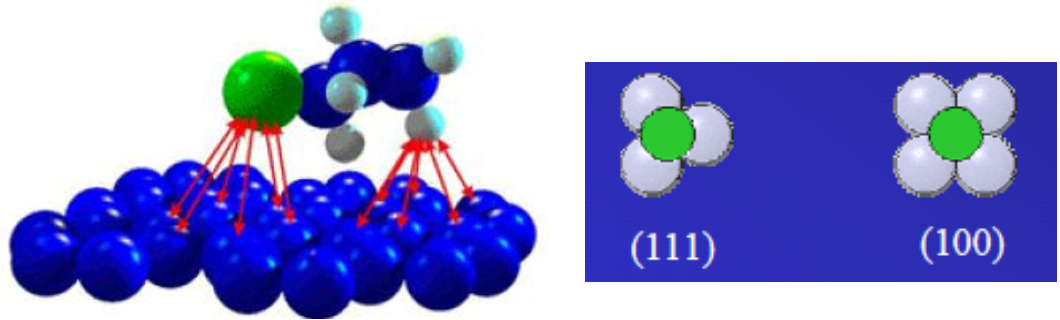
Khi đặt kim loại trong dung dịch, các ion, phân tử có mặt trong dung dịch có sự tương tác nhất định với bề mặt kim loại. Đó là các quá trình hấp phụ, Đầu tiên phải kể đến một quá trình đương nhiên tồn tại, đó là sự hấp phụ các phân tử nước. Nước là dung môi phân cực và bề mặt kim loại trong dung dịch dễ dàng hấp phụ nước. Ngoài ra, trong môi trường HCl thì còn có sự hấp phụ các ion  $H^+$ ,  $Cl^-$ . Các quá trình hấp phụ này đều là quá trình hấp phụ vật lý. Khi thêm vào dung dịch các chất ức chế sẽ diễn ra quá trình hấp phụ các chất hữu cơ này lên bề mặt thép. Như vậy sẽ xảy ra sự cạnh tranh hấp phụ giữa các chất khác nhau có mặt trong hệ. Theo cơ chế này thì sự hấp phụ thay thế xảy ra trên cả anot và catot. Các đường cong phân cực dạng log thu được từ thực nghiệm cũng cho thấy mật độ dòng giảm trên cả nhánh anot và catot khi có chất ức chế trong dung dịch nghiên cứu. Điều này cho thấy các chất ức chế sử dụng đều là chất ức chế hỗn hợp. Kết quả nghiên cứu bằng phương pháp tổng trở cũng cho thấy có sự hấp phụ các chất ức chế lên bề mặt kim loại. Hơn nữa, dạng các đường cong phân cực khi không có và khi có chất ức chế là như nhau, tức là chất ức chế không tham gia vào quá trình phản ứng điện cực, không làm thay đổi cơ chế ăn mòn mà chỉ làm chậm quá trình ăn mòn, làm giảm tốc độ phản ứng. Như vậy, cơ chế hoạt động của chất ức chế ăn mòn trong nghiên cứu này đều theo cơ chế hấp phụ.

Như chúng ta đều biết, sự hấp phụ phụ thuộc chủ yếu vào điện tích và bản chất bề mặt kim loại, sự có mặt của các thành phần hóa học khác nhau có trong dung dịch, nhiệt độ, thế điện hóa của lớp kép giữa bề mặt kim loại và dung dịch. Sự hấp phụ ức chế ăn mòn có thể xảy ra theo sự tạo thành hai kiểu liên kết giữa chất ức chế và bề mặt kim loại: Một là liên kết yếu kiểu Vander Wall (hấp phụ vật lý) mang bản chất liên kết tĩnh điện giữa các chất ức chế hữu cơ lưỡng cực hay ion chất ức chế hữu cơ và các nguyên tử bề mặt kim loại tích điện. Thế điện tích bề mặt kim loại đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ tĩnh điện này. Nếu thế bề mặt sai lệch dương so với thế ăn mòn của kim loại trong dung dịch thì hấp phụ anion là chủ yếu, nếu sai lệch âm thì hấp phụ cation sẽ chiếm ưu thế. Kiểu liên kết thứ hai xảy ra khi có khả năng hình thành liên kết giữa chất hấp phụ (bề mặt kim loại) và chất bị hấp phụ (chất ức chế). Đây chính là quá

trình hấp phụ hóa học. Với các chất hữu cơ như các chất sử dụng làm chất ức chế ăn mòn trong nghiên cứu này thì đó là khả năng hình thành liên kết cho nhận giữa cặp electron chứa liên kết của O, N hoặc các trung tâm giàu electron như hệ liên kết  $\pi$  liên hợp, vòng thơm với obitan trống của ion, nguyên tử sắt trên bề mặt thép (hoặc tạo thành dạng phức chất trung gian giữa ion hay nguyên tử sắt với các hợp chất này). Thông thường, trong dung dịch axit, đặc biệt là axit mạnh, các chất hữu cơ chứa các nguyên tử giàu electron như O, N dễ bị proton hóa tạo thành ion, cấu trúc phân tử thì càng kênh nên khả năng hình thành liên kết cho nhận tương đối khó khăn, bề mặt kim loại luôn tồn tại các vi điện cực (tức là luôn tích điện) nên khả năng hấp phụ theo kiểu hình thành liên kết tĩnh điện dễ dàng hơn. Bản chất quá trình hấp phụ sẽ là hấp phụ vật lý. Đây cũng là nhận định chung của nhiều nghiên cứu về quá trình ức chế ăn mòn bằng các chất ức chế hữu cơ có cấu trúc tương tự [23,26-30,32,33,35,40,41,54-57,66,74,86,92].

Để khẳng định nhận định trên và xem xét quá trình hấp phụ các chất ức chế nghiên cứu, chúng tôi phân tích các dữ kiện thực nghiệm theo lý thuyết, bước đầu tính toán các giá trị nhiệt động học qua quá trình.

Giả sử ăn mòn chỉ xảy ra trên phần bề mặt tự do không bị che phủ, khả năng hấp phụ lại thuộc nồng độ chất bị hấp phụ, do đó khả năng hạn chế ăn mòn phụ thuộc nồng độ chất ức chế tại nhiệt độ khác nhau. Trong các nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ chất ức chế tới quá trình ăn mòn đều cho thấy hiệu quả bảo vệ tăng khi nồng độ chất ức chế tăng, nghĩa là mức độ che phủ bề mặt tăng theo nồng độ chất ức chế. Nhưng khi nồng độ chất ức chế tăng đến một giới hạn nhất định thì sự tăng nồng độ chất ức chế tiếp theo không làm tăng đáng kể hiệu quả ức chế ăn mòn nữa (thường ở khoảng nồng độ 1,00 g/l của các chất ức chế nghiên cứu), tức là ở nồng độ này sự hấp phụ đã đạt tới cân bằng, bề mặt bị che phủ hoàn toàn. Việc tăng tiếp nồng độ chất ức chế mà đại lượng hấp phụ không tăng chứng tỏ sự hấp phụ tạo thành có tính đơn lớp, điều này cũng phù hợp với cấu trúc hóa học của chất ức chế: phân tử thì càng kênh, mỗi phân tử có thể có nhiều hơn một trung tâm phản ứng; bề mặt kim loại là một bề mặt tương đối đồng nhất, không tồn tại các mao quản, thường có hai vị trí lập thể có khả năng hấp phụ (hình 3.15, [92]), do đó, khả năng hấp phụ đa lớp khó xảy ra,



**Hình 3.15:** Mô hình tương tác giữa chất bị hấp phụ với bề mặt kim loại

Một cách gần đúng, bỏ qua tương tác giữa các chất bị hấp phụ thì đặc điểm trên phù hợp với các luận điểm của thuyết hấp phụ Langmuir. Thuyết này cũng đã được nhiều tác giả sử dụng trong các nghiên cứu về ức chế ăn mòn [32,40,64].

Phương trình Langmuir tổng quát [8]:

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} \quad (3.4)$$

Hay dạng tuyến tính [8]:  $\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K}$  (3.5)

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

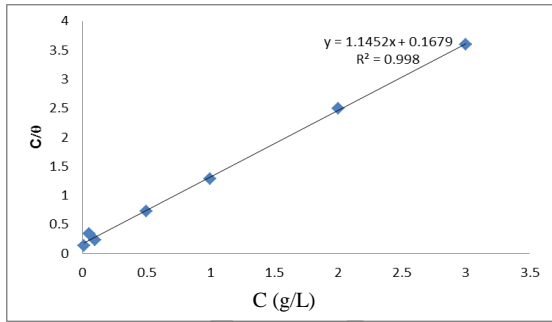
$K$  = hằng số cân bằng quá trình hấp phụ

$\theta$  = Mức độ che phủ thực nghiệm tính theo biểu thức [32,40,64]:

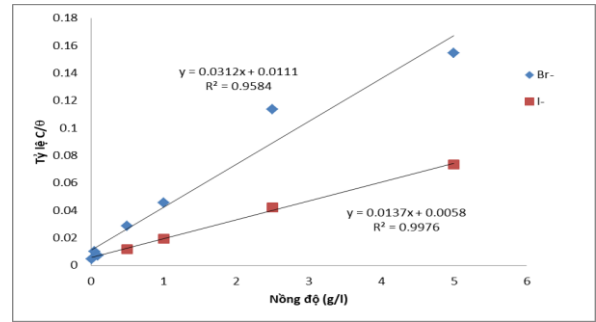
$$\theta = \frac{v_n - v_{uc}}{v_n} \quad (3.6)$$

( $v_n$  và  $v_{uc}$  tương ứng là tốc độ ăn mòn vật liệu trong dung dịch nền và trong dung dịch nền có mặt chất ức chế)

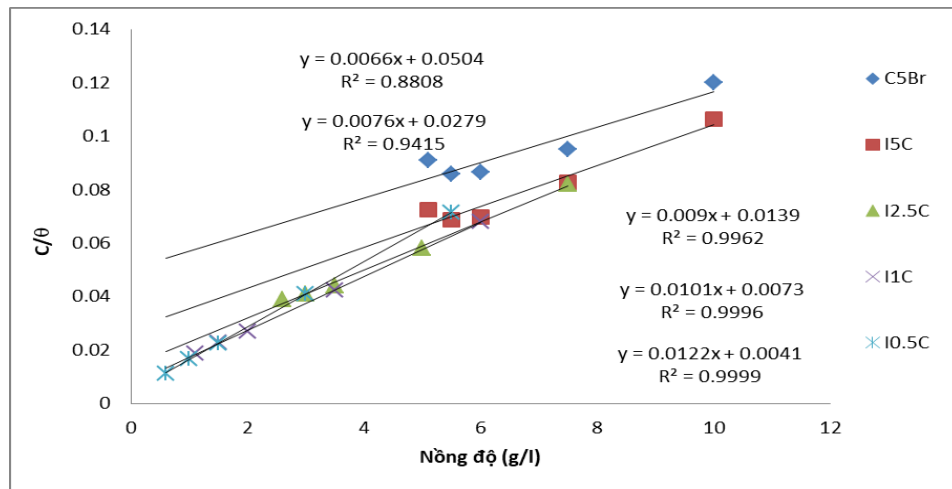
Từ các kết quả thực nghiệm xây dựng đồ thị biểu diễn mối quan hệ của  $C/\theta$  theo nồng độ  $C$  cho các chất ức chế nghiên cứu trong HCl 1N theo các số liệu từ bảng 3.2; 3.6; 3.12 và 3.14, Ta dựng được đồ thị hình 3.16.



a) Caffeine



b) bromua và iodua



c) hỗn hợp caffeine với anion

**Hình 3.16:** 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 3.16a và 3.16b cho thấy: dạng tuyến tính của phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir có hệ số tương quan khá lớn:  $R^2 = 0,9976$  đối với  $I^-$  và  $R^2 = 0,9584$  đối với  $Br^-$ . Điều này cho thấy, kết quả thực nghiệm tuân thủ khá tốt phương trình Langmuir, hay  $I^-$  và  $Br^-$  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.

Theo hình 3.16c, từ các giá trị  $R^2$  cho thấy: các hỗn hợp  $I^-$  với caffeine nghiệm đúng phương trình Langmuir hơn là hỗn hợp  $Br^-$  với caffeine, nồng độ  $I^-$  trong hỗn hợp càng nhỏ, sự phù hợp càng cao. Điều đó cho thấy, các hỗn hợp  $I^-$  hoặc  $Br^-$  với caffeine gây ức chế ăn mòn cho thép CT3 trong dung dịch HCl theo kiểu hấp phụ che phủ bề mặt. 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 liên quan đến năng lượng tự do tiêu chuẩn  $\Delta G^\circ$  (thế đẳng nhiệt đẳng áp quá trình hấp phụ) cũng được nhiều tác giả tính toán theo phương trình [23,26,27,32,33,53,54-57]:

$$\Delta G^\circ = -2,303RT \log(55,5K) \quad (3.7)$$

Với R = hằng số khí; T = nhiệt độ K; 55,5 = nồng độ nước.

Năng lượng tự do tiêu chuẩn quá trình hấp phụ đặc trưng cho tương tác hấp phụ giữa phân tử chất ức chế và bề mặt kim loại, cho phép đánh giá chiều hướng, diễn biến quá trình và còn đặc trưng cho bản chất quá trình hấp phụ. Giá trị  $\Delta G^\circ$  âm đảm bảo quá trình hấp phụ là tự diễn biến và lớp hấp phụ bền vững trên bề mặt thép. Thông thường, giá trị  $|\Delta G^\circ| \leq 20$  kJ/mol ứng với quá trình hấp phụ vật lý;  $|\Delta G^\circ| \geq 40$  kJ/mol đặc trưng cho bản chất quá trình hấp phụ hóa học.

Kết quả tính hằng số cân bằng hấp phụ từ phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (3.14) và năng lượng tự do tiêu chuẩn theo phương trình (3.15) 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 ( $\Delta G^\circ$ ) 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 20 kJ/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:

$$\Delta H_{hp} = 2,303R \times \frac{T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} \left[ \log \frac{\theta_2}{1 - \theta_2} - \log \frac{\theta_1}{1 - \theta_1} \right] \quad (3.8)$$

Trong đó:

$\Delta H_{hp}$  = biến thiên entanpi quá trình hấp phụ (nhiệt hấp phụ) (kJ/mol)

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

$\theta_1, \theta_2$  là độ che phủ bề mặt ở các nhiệt độ tương ứng,

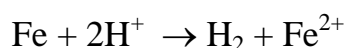
Kết quả tính toán được nhiệt hấp phụ caffeine lên bề mặt thép trong dung dịch HCl 1N ở 25°C đến 45°C trong khoảng từ -6,38 kJ/mol đến -19,89 kJ/mol. Giá trị  $\Delta H_{hp}$  âm chứng tỏ có sự hấp phụ là tỏa nhiệt và do đó, quá trình hấp phụ giảm khi nhiệt độ tăng. Đây là một dấu hiệu nữa cho thấy quá 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

Mối quan hệ giữa nhiệt độ, hiệu quả ức chế (H%) của chất ức chế và năng lượng hoạt hóa quá trình ăn mòn theo [21,32,53] như sau:

- Chất ức chế mà hiệu quả ức chế ăn mòn H% giảm khi nhiệt độ tăng thì năng lượng hoạt hóa  $E^*$  quá trình ăn mòn khi có chất ức chế cao hơn khi không có chất ức chế.
- Chất ức chế mà hiệu quả ức chế ăn mòn H% không thay đổi khi nhiệt độ thay đổi thì năng lượng hoạt hóa  $E^*$  quá trình ăn mòn không thay đổi khi có hay không có chất ức chế.
- Chất ức chế mà hiệu quả ức chế ăn mòn H% tăng khi nhiệt độ tăng thì năng lượng hoạt hóa  $E^*$  quá trình ăn mòn khi có chất ức chế thấp hơn khi không có chất ức chế.

Trong khi đó, năng lượng hoạt hóa quá trình khi có mặt chất ức chế cao hơn khi không có mặt chất ức chế ứng với hấp phụ vật lý. Trong dung dịch HCl 1N, quá trình ăn mòn sắt có thể giả sử một cách gần đúng là phản ứng:



Tốc độ phản ứng (quá trình ăn mòn) ở nhiệt độ khác nhau tuân theo phương trình Arrhenius [40,41,53,86]:

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

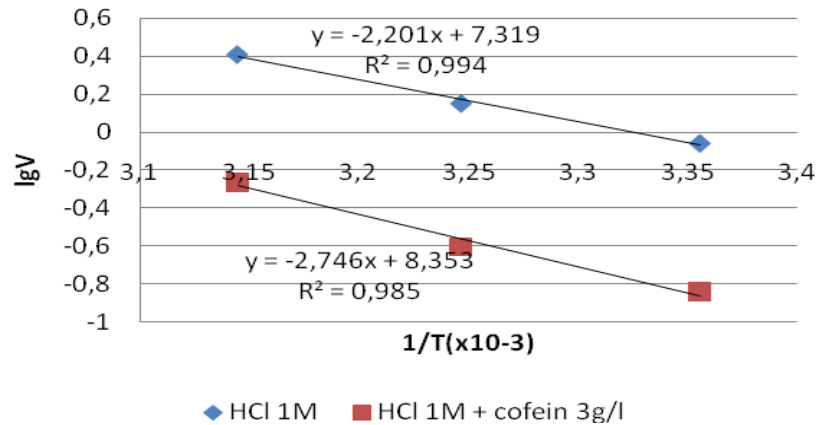
$$\text{Hay} \quad \log v = \frac{-E^*}{2,303.RT} + \log A \quad (3.9)$$



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 3.17) theo dữ liệu trong bảng 3.6.



**Hình 3.17:** 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 dựng 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.

Dùng phương trình trình (3.9) tính được năng lượng hóa hóa của quá trình ăn mòn thép CT3 bởi HCl 1N có và không có caffeine 3,00 g/l được:

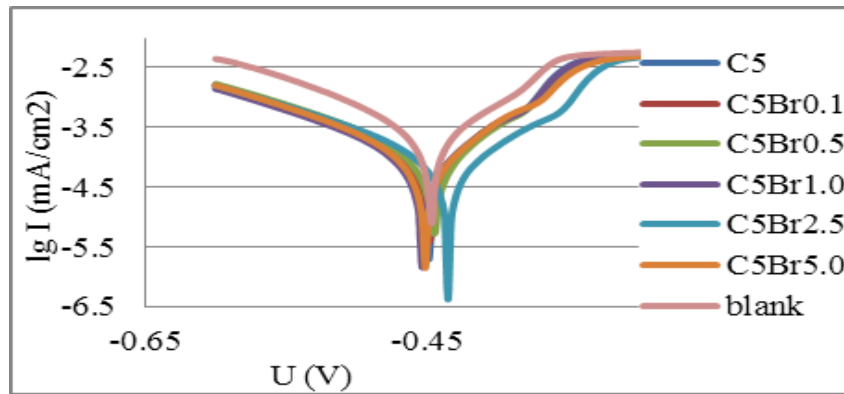
$$E^*_{\text{nền}} = 42,1486\text{kJ}; E^*_{\text{nền} + \text{caffeine}3\text{g/l}} = 52,5781\text{kJ}$$

Giá trị năng lượng hóa tăng khi dung dịch có mặt caffeine chứng tỏ sự ăn mòn xảy ra khó khăn hơn, đòi hỏi năng lượng cao hơn. Nghĩa là caffeine là làm tăng năng lượng hoạt hóa quá trình ăn mòn, có thể do tương tác của caffeine với bề mặt tạo ra sự che phủ không gian đối với  $H^+$  và  $O_2$  hòa tan khó tấn công tới bề mặt thép hơn, hoặc sự hấp phụ dẫn tới sự thay đổi thế bề mặt (các giá trị thực nghiệm đều cho thấy thế dịch về phía âm hơn). Sự hấp phụ được tăng cường bởi sự có mặt của các nguyên tử N có cặp electron chưa liên kết và hệ thống liên kết  $\pi$  liên hợp trong vòng thơm trong phân tử chất ức chế hữu cơ làm cho các chất hấp phụ theo kiểu tương tác tính điện lên bề mặt kim loại tạo lớp màng bền vững cản trở quá trình hoà tan kim loại.

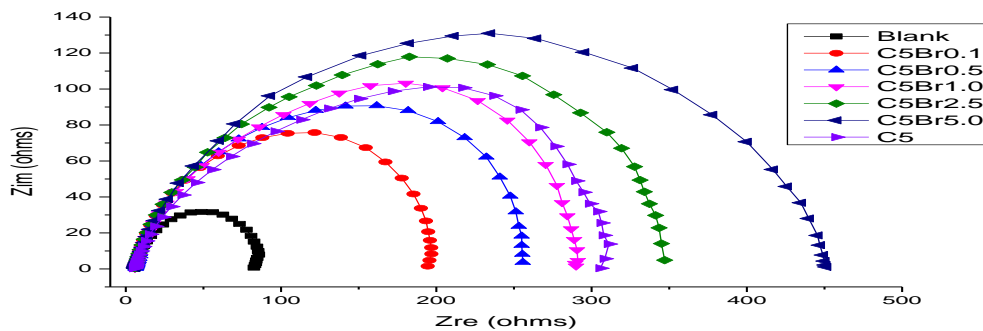
Hơn nữa, năng lượng hoạt hóa quá trình ăn mòn tăng khi dung dịch có mặt caffeine so với khi không có mặt caffeine (nền) và hiệu quả bảo vệ giảm khi nhiệt độ tăng là những minh chứng quan trọng cho giải thích sự hấp phụ caffeine lên bề mặt thép là quá trình hấp phụ vật lý. Kết quả này trùng với nhiều kết quả đã công bố trước đây [21,32,41,53,86].

### 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 và có nồng độ ức chế lớn, mức độ phù hợp với giả thuyết hấp phụ không cao. Kết quả ở các hình 3.18 – 3.20.

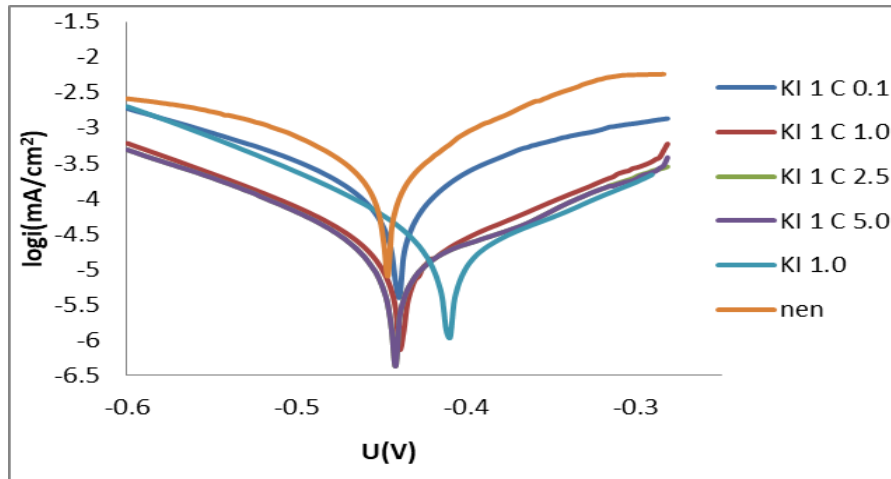


a

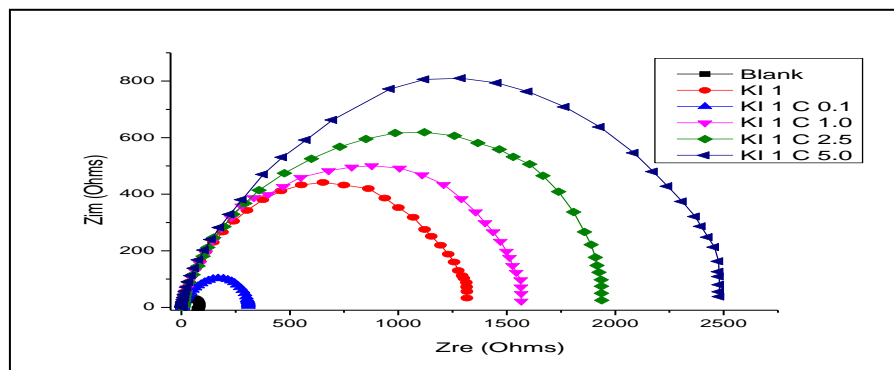


b

**Hình 3.18:** 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 và Br<sup>-</sup>



a



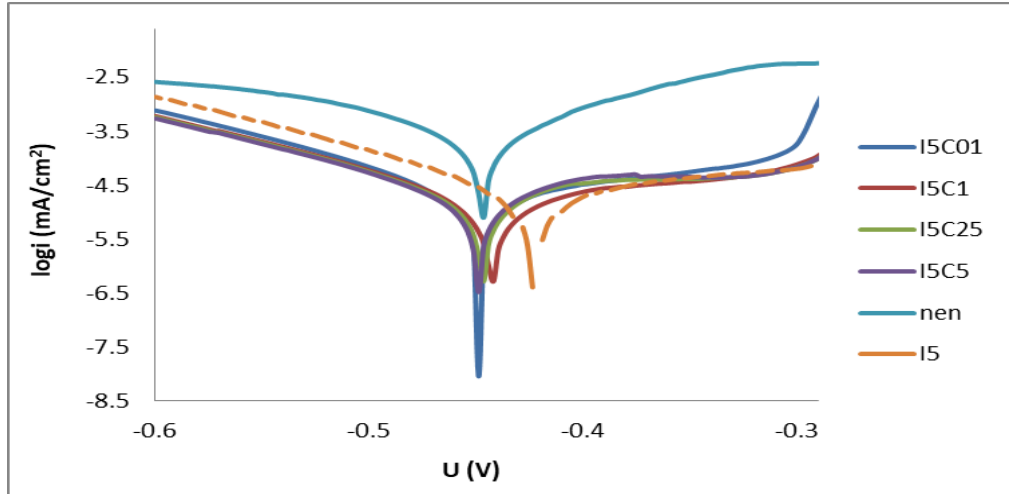
b

**Hình 3.19:** Đường cong phân cực (a) và giản đồ Nyquist (b) của thép CT3 trong dung dịch HCl 1 N khi không và có mặt hỗn hợp I 1,00 g/l và caffeine

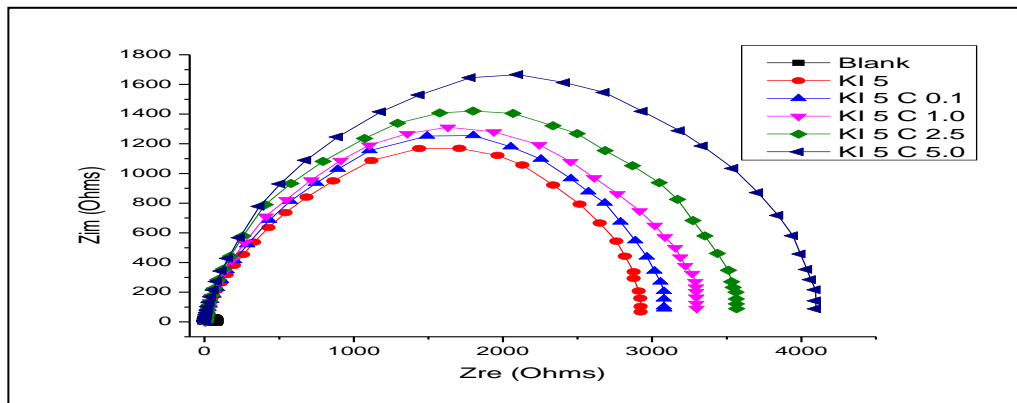
Quan sát các đường cong phân cực dạng log ta thấy:

- 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  $\text{Br}^-$ , 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.



a



b

**Hình 3.20:** 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<sup>-</sup> 5,00 g/l và caffeine

- Trên các hình 3.19a; 3.20a đều cho thấy: mật độ dòng catot của hệ ức chế hỗn hợp giảm rõ rệt so với hệ ức chế chỉ I<sup>-</sup> trong khi mật độ dòng anot thì không giảm nhiều. Chứng tỏ hỗn hợp với caffeine làm tăng khả năng ức chế catot của I<sup>-</sup>. Trong khi đó, mật độ dòng anot của các hệ ức chế giảm mạnh so với khi không sử dụng ức chế nhưng không làm giảm mật độ dòng anot so với khi sử dụng I<sup>-</sup>. Đặc biệt trong hình 3.20a, 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<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> 5,00 g/l. Chứng tỏ, hiệu ứng ức chế ăn mòn anot của hỗn hợp chủ yếu do I<sup>-</sup> 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 3.22).

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 3.23).

**Hình 3.21:** Bề mặt màng sơn trước thử nghiệm



a

b

c

**Hình 3.22:** Các dấu hiệu trên bề mặt mẫu ngâm trong dung dịch axit HCl 1N theo thời gian

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



**Hình 3.23:** Các dấu hiện trên bề mặt mẫu ngâm tổng dung dịch NaCl 3% theo thời gian

- a. Bắt đầu xuất hiện các nốt rộp; b. Nốt rộp phồng lên;  
b. 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, cao nhất đạt khoảng 70% ở nồng độ 3,00 g/l; 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> loãng.
2. Đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch axit của hỗn hợp caffeine với cation Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, với anion Br<sup>-</sup> và I<sup>-</sup>.
  - a) Khả năng ức chế ăn mòn của Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Br<sup>-</sup> hay I<sup>-</sup> đều không cao, dưới 70%.
  - b) Khi sử dụng kết hợp Mn<sup>2+</sup> hoặc Zn<sup>2+</sup> với caffeine 3,00 g/l, ở hiệu quả bảo vệ của hỗn hợp không theo quy luật ổn định, cao nhất ở hỗn hợp với nồng độ cation 2,50 g/l, khoảng trên 80%. Tuy nhiên, hiệu ứng cộng hưởng không rõ nét, chỉ xảy ra khi nồng độ cation từ 1,00 g/l trở lên.
  - c) Hỗn hợp caffeine – bromua có hiệu quả bảo vệ tăng dần khi nồng độ Br<sup>-</sup> tăng dần nhưng tính cộng hưởng cũng chỉ rõ nét khi nồng độ Br<sup>-</sup> lớn hơn 1,00 g/l. Hiệu quả bảo vệ cao nhất của hỗn hợp mới là 83% ở nồng độ Br<sup>-</sup> 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. Đặc biệt các hỗn hợp với I<sup>-</sup> 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 ( $\Delta G$  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 1N và NaCl 3% tăng khoảng gấp đôi.



## TÀI LIỆU THAM KHẢO

### Tài liệu tiếng Việt

1. Trần Hiệp Hải (2002), *Phản ứng điện hóa và ứng dụng*, Nxb Giáo dục, Hà Nội.
2. Trương Ngọc Liên (2004), *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*, Nxb KH&KT, Hà Nội.
3. Trịnh Xuân Sén (2006), *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*, Nxb Đại học Quốc Gia Hà Nội.
4. Lê Ngọc Trung (2005), *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*, Nxb ĐHQĐà Nẵng.
5. Nguyễn Văn Tuế (2002), *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*, Nxb Giáo dục, Hà Nội.
6. Arzamaxov B.N (2004), *Vật liệu học*, Nxb Giáo dục, Hà Nội,
7. <http://www.tisco.com.vn/san-pham.html>
8. Nguyễn Hữu Khải (2005), *Cây chè Việt Nam*, Nxb Lao động xã hội, Hà Nội
9. Nguyễn Đình Triệu (2005), *Các Phương pháp phân tích Vật lý và Hóa lý, tập II*, NXB ĐHQG Hà Nội
10. Lê Văn Vũ, *Giáo trình cấu trúc và phân tích cấu trúc vật liệu*, Trường ĐH KHTN, ĐHQG Hà Nội.

### Tài liệu tiếng Anh

11. Abd El-Lateel H. M. (2016), “Synergistic effect of polyethylene glycols and rare earth  $Ce^{4+}$  on the corrosion inhibition of carbon steel in sulfuric acid solution: electrochemical, computational and surface morphology studies”, *Res.Chem.Intermed.* 42, pp. 3219-3240.
12. Anbarasi A. M., Rajendran S. (2012), “Investigation of the inhibitive effect of octanesulfonic acid-zinc ion system on corrosion of carbon steel”, *Chem. Eng. Com.*, 199, pp. 1596 - 1609.
13. Anthony N., Malarvizhi E., Maheshwari P., Rajendran S., Palaniswamy N. (2004), “Corrosion inhibition by caffeine –  $Mn^{2+}$  system”, *Indian Journal off Chemical Technology*, vol 11, pp. 346-350.
14. Anthony N., Sherine H. B. Rajendran S. (2010), “Investigation of the inhibiting effect of carbonxymethyl cellulose -  $Zn^{2+}$  system on the corrosion of carbon steel in neutral chloride solution”, *Arab.J.Sci.Egn.*, 35, pp.41-53.

15. Anthony N., Sherine H. B., Rajendran S. (2010), "Investigation of the inhibiting effect of carboxymethyl cellulose-Zn<sup>2+</sup> system on the corrosion of carbon steel in neutral chloride solution", *Arab. J. Sci. Eng.*, 35, pp. 41 – 53.
16. Appa B.V., Rao.V., Sreedhar S. (2011), "Synergistic effect of N.N-bis(phosphonomethyl)glycine and zin ions in corrosion of carbon steel in cooling water system", *Chem.Eng.Com.*, 198, pp.1505-1529.
17. Appa Rao A.V., Srinivasa Rao S. (2010), "Electrochemical and surface analytical studies of synergistic effect of phosphonate Zn<sup>2+</sup> and ascorbate in corrosion control of carbon steel", *Mater. Corros.*, 61, pp. 285 -301.
18. Arukalam I.O. (2014). "Durability and synergistic effects of KI on the acid corrosion inhibition of mild steel by hydroxypropyl methycellulose", *Carbohydrate Polymers*, 112, pp. 291-299.
19. Atta A.M., El-Mahdy G.A., Al-Lohedan H.A., Ezzat A. O. (2014), "Synthesis and application of hybrid polymer composites based on silver nanoparticles as corrosion protection for line pipe steel", *Molecules*, 19, pp. 6246 – 6262.
20. Bagotsky V.S. (2006), *Fundamentals of Electrochemistry*, John Willey & Sons. United States of America.
21. Bard E. A. (2014), "Inhibition effect of synthesized cationic surfactant on the corrosion of carbon steel in 1M HCl", *J.Ind.Eng.Chem.*, 20, pp. 3361-3366.
22. Bolat G., Cailean A., Sutiman D. and Mareci D. (2014), "Electrochemical behaviour of austenitic stainless steel in 3.5 wt% NaCl solution in the presence of caffeine environmental friendly corrosion inhibitor", *Rev. Roum. Chim.*, 59(1), pp. 53-59.
23. Bribri A.E., Tabyaoui M., Attari H. E., Boumhara K., Siniti M., Tabyaoui B. (2011), "Temperature effects on the corrosion inhibition of carbon steel in 1M HCl solution by methanolic extract of *Euphorbia Falcata.L.*", *J. Mater. Environ. Sci.*, 2(2), pp.156-165.
24. De Souza F.S., Giacomelli C., Gonçalves R.S., Spinelli A. (2012), "Adsorption behavior of caffeine as a green corrosion inhibitor for copper", *Materials Science and Engineering: C*, Volume 32, Issue 8, pp. 2436–2444.

25. Durnie W.H. (2009), *Electrochemical Techniques for Corrosion Measurements*. Curtin University.
26. Ebenso E.E., Eddy N.O., and Odiongenyi A.O. (2008), "Corrosion inhibitive properties and adsorption behaviour of ethanol extract of *Piper guinensis* as a green corrosion inhibitor for mild steel in  $H_2SO_4$ ", *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2 (11), pp. 107-115.
27. Ebenso E.E., Ekpe U.J. (1996), "Kinetic study of corrosion and corrosion inhibition of mild steel in  $H_2SO_4$  using *Carica papaya* leaves extract", *W. Afri. Jour. Biol. Appl. Chem.*, 41, pp. 21 - 27.
28. Ebenso E.E., Ekpe U.J., Ibok U. J. (1998), "Studies on the inhibition of mild steel corrosion by some plant extracts in acidic medium", *Discov. & Innov.*, 10, pp. 52 – 59.
29. Eddy N.O., Ebenso E.E. (2008), "Adsorption and inhibitive properties of ethanol extracts of *Musa sapientum* peels as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium", *Afri. J. Pure Appl. Chem.*, 2(6), pp. 046 – 054.
30. Eddy N.O., Odoemelam S.A. (2008), "Effect of pyridoxal hydro-chloride-2,4-dinitrophenyl hydrazone on the corrosion of mild steel in HCl", *J. Surface Sci. Technol.*, 24(1-2), pp. 1-14.
31. Eddy N.O., Odoemelam S.A. (2008), "Norfloxacin and sparfloxacin as corrosion inhibitors for zinc. Effect of concentrations and temperature". *J. Mat. Sci.*, 4. pp. 87-96.
32. Eddy N.O. (2009), "Ethanol Extract of *Phyllanthus Amarus* as a Green Inhibitor for the Corrosion of Mild Steel in  $H_2SO_4$ ", *Portugaliae Electrochimica Acta*, 27(5), pp. 579-589.
33. Ekpe U.J., Ebenso E.E. and Ibok U.J. (1994), "Inhibitory Action of *Azadirachta Indica* Leaves Extract on Corrosion of Mild Steel in Tetraoxosulphate (VI) acid. *J.W. Afr.Sci. Assoc.*, 37, pp. 13-30.
34. Gowri S., Sathiyabama J., Rajendran S., Kennedy Z. R., Devi S. A. (2013), "Corrosion inhibition of carbon steel in sea water by glutamic acid -  $Zn^{2+}$  system", *Chem. Sci. Trans.*, 2, pp. 275-281.

35. Gudić S., Oguzie E. E., Radonić A., Vrsalović L., Smoljko I., Kliškić M. (2014), "Inhibition of copper corrosion in chloride solution by caffeine isolated from black tea", *Macedonian journal of chemistry and chemical engineering*, 33(1), pp.13-25.
36. Guo L., Ye G., Obot I., Li X., Shen X., Shi W., Zheng X. (2017), "Synergistic Effect of Potassium Iodide with L-tryptophane on the Corrosion inhibition of mical and theoretical study", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12, pp. 166-177.
37. Hao Y., Sani L. A., Ge T., Fang Q. (2017), "The synergistic inhibition behavior of tannic acid and iodide ions on mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions", *Corrosion Science*, 123, pp. 158-169.
38. Jabeera A., Shibli S.M.A., Anirudhan T.S. (2006), "Synergistic inhibitive effect of tartarate and tungstate in preventing steel corrosion in aqueous media", *Appl. Surf. Sci.*, 252, pp. 3520-3524.
39. Jones D.A. (1992), *Principles and prevention of corrosion*, Macmilan Publishing Company, USA.
40. Khaled K. F. (2008), "New Synthesized Guanidine Derivative as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Solutions" *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, pp. 62 – 475.
41. Lahhit N., Bouyanzer A., Desjobert J. M., Hammouti B., Salghi R., Costa J., Jama C. Bentiss F. and Majidi L. (2011), "Fennel (*Foeniculum Vulgare*) Essential Oil as Green Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution", *Portugaliae Electrochimica Acta*, 29(2), pp. 127-138.
42. Lalitha A., Ramesh S., Rajeswari S. (2005), "Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants". *Electrochim. Acta*, 51, pp. 47–55.
43. Li X., Deng S., Fu H., Mu G. (2008), "Synergistic inhibition effect of rare earth cerium(IV) ion and anionic surfactant on the corrosion of cold rolled steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution", *Corros. Sci.*, 50, pp. 2635–2645.
44. Li X., Deng S., Fu H., Mu G. (2009), "Synergistic inhibition effect of rare earth cerium(IV) ion and 3.4-dihydroxybenzaldehyde on the corrosion of cold rolled steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution", *Corros. Sci.*, 51, pp. 2639–2651

45. Li X., Tang L Li L., Liu G. (2007), "The synergistic inhibition of the cold rolled steel corrosion in 0.5 M sulfuric acid by the mixture of OP and bromide ion", *Mater. Lett.*, 61, pp. 2723 – 2727.
46. Li X., Tang L Li L., Mu G., Liu G. (2006), "Synergistic inhibition between o-phenanthroline and chloride ion for steel corrosion in sulphuric acid. *Corros. Sci.*, 48, pp. 308-321.
47. Mansri A., Bouras B., Tennouga L., Medjahed K. (2012), "Effect off iodide ion on corrosion of mild steel in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by polyacrylamide with different macromolecular weight and polyacrylamide poly4vinylpyridine mixture", *Der Pharma Chemica.*, 4(5), pp.1803-1811.
48. Martinez S. and Stagljjar. (2003), "Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibition efficiency of chestnut tannin in acidic solutions", *Journal of Molecular Structure.*, 640(1-3), pp. 167-174.
49. Mohammed K.Z., Hamdy A., Abdel-wahab A., Farid N.A. (2012), "Temperature effect on corrosion inhibition of carbon steel in formation water by non-ionic inhibitor and synergistic influence of halide ions", *Life Sci. J.*, 9, pp. 242-434.
50. Naderi R., Arman S. Y., Fouladvand S. (2014), "Investigation on the inhibition synergism of new generations of phosphate-based anticorrosion pigments", *Dyes and Pigments*, 105, pp. 23 – 33.
51. Narmada P., Rao M. V. (2006), "Synergistic inhibition of carbon steel by tertiary butyl phosphonate zinc ions and citrate", *Anti-Corros. Meth. Mater*, 53, pp. 310–314.
52. Naughtan A.M., Meney K., Grieve B. (1999), "Electrochemical Issues in Impedance Tomography", *1st World Congress on Industrial Process Tomography*, Buxton, Greater Manchester, April, pp.14-17.
53. Obot I. B., OObi-Egbedi N., Umoren S. A., Ebenso E. E. (2010), "Synergistic and Antagonistic Effects of Anions and Ipomoea involucrata as Green Corrosion Inhibitor for Aluminium Dissolution in Acidic Medium", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5, pp. 994-1007.

54. Okafor P.C., Ebenso E.E. (2007), "Inhibitive action of *Carica papaya* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media and their adsorption characteristics", *Pigment & Resin Technol.*, 36, pp. 134 -140.
55. Okafor P.C., Ekpe U.J. Ebenso E.E., Umoren E.M., Leizou K.E. (2005), "Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by *Allium sativum*", *Bull. Electrochem.*, 21, pp. 347-352.
56. Okafor P.C., Ikpi I.M., Uwah I.E., Ebenso E.E., Ekpe U.J., Umoren S.A. (2008), "Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* on the corrosion of mild steel in acidic medium", *Corros. Sci.*, 50(8), pp. 2310 – 2317.
57. Okafor P.C., Osabor V.I., Ebenso E.E. (2007), "Eco friendly corrosion inhibitors: Inhibitive action of ethanol extracts of *Garcinia Kola* for the corrosion of aluminium in acidic medium", *Pigment & Resin Technol*, 36, pp. 299 - 305.
58. Okeniyi J.O., Popoola A.P.I., Loto C.A., Omotosho O.A., Okpala S.O., Ambrose I.J. (2015), "Effect of  $\text{NaNO}_2$  and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$  synergistic admixtures on steel-rebar corrosion in concrete immersed in aggressive environments", *Adv. Mater. Sci. Eng.*, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/540395>.
59. Orubite-Okorosaye, Jack K. Ochei I. R., Akaranta M. (2007), "Synergistic Effect of Potassium Iodide on corrosion inhibition of mild steel in HCl medium by extracts of *Nypa Fruticans*' Wurmb", *J. Appl. Sci. Environ. Manage.*, 11(2), pp. 27-31.
60. Park S.M., Yoo J.S. (2003), "Electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements", *Analytical chemistry*, November 1, pp. 455-461.
61. Pech-Canul M.A., Bartolo-Pe' rez P. (2004), "Inhibition effects of N-phosphono-methyl-glycine  $\text{Zn}^{2+}$  mixtures on corrosion of steel in neutral chloride solutions:", *Surf. Coatings Technol.*, 184, pp. 133–140.
62. Prabakaran M., Ramesh S., Periasamy V. (2014), "Synergistic effect of thiomalic acid and zinc ions in corrosion control of carbon steel in aqueous solution", *Res. J. Chem. Sci.*, 4, pp. 41-49.
63. Pruna A., Pilan L. (2012), "Electrochemical study on new polymer composite for zinc corrosion protection", *Composites: Part B*, 43, pp. 3251-3257.

64. Qiu J.H., Chua.H. (2005), "EIS and XPS study of the Corrosion of carbon steel in Inhibited natural seawater", *Surface and interface analysis*, 28, pp. 119-122.
65. Qu Q., Hao Z., Jiang S., Li L., Bai W. (2008), "Synergistic inhibition between dodecylamine and potassium iodide on the corrosion of cold rolled steel in 0.1 M phosphoric acid", *Mater. Corros.*, 59, pp. 883-888 .
66. Quariachi E. El., Paolini J., Bouklah M., Elidrissi A., Bouyanzer A., Hammouti B., Desjobert J.M., Costa J. (2010), "Adsorption properties of *Rosmarinus officinalis* oil as green corrosion inhibitors on CT38 steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", *Acta Metallurgica Sinica(English letters)*, 23(1), pp. 13-20.
67. Rajam K., Rajendran S., Banu N. N. (2013), "Effect of caffeine- Zn<sup>2+</sup> system in preventing corrosion of carbon steel in well water". *J. Chem.*, 2013, pp. 1-11.
68. Rajendran S., Apparao B.V., Palaniswamy N. (1997), "Synergistic. antagonistic and biocidal effects of amino (trimethylene phosphonic acid). polyacrylamide and Zn<sup>2+</sup> on the inhibition of corrosion of mild steel in neutral aqueous environment. *Anti-Corros. Meth. Mater.*, 44, pp. 308 – 313.
69. Rajendran S., Apparao B.V., Palaniswamy N. (1998), "Corrosion inhibition by phenyl phosphonate and Zn<sup>2+</sup>", *Anti-Corros. Meth. Mater.*, 45, pp. 158–161 .
70. Rajendran S., Apparao B.V., Palaniswamy N. (1998), "Synergistic effect of ethyl phosphonate and Zn<sup>2+</sup> in low chloride media", *Anti-Corros. Meth. Mater.*, 45, pp. 338 – 343.
71. Rajendran S., Apparao B.V., Palaniswamy N. (1999), "Synergistic effect of 1-hydroxyethane-1.1- diphosphonic acid and Zn<sup>2+</sup> on the inhibition of corrosion of mild steel in neutral aqueous environment", *Anti-Corros. Meth. Mater.*, 46, pp. 23–28.
72. Rajendran., Anuradha K., Kavipriya K., Krishnaveni A., Jeyasundari J., Sribharathy V. (2013), "Inhibition of corrosion of carbon steel in sea water by sodium gluconate - Zn<sup>2+</sup> system", *Portug. Electrochim. Acta.*, 31, pp. 141-155.
73. Rao.S., Appa Rao B.V., Kiran S.R., Sreedhar B. (2014), "Lactobionic acid as a new synergist in combination with phosphonate Zn(II) system for corrosion inhibition of carbon steel", *J. Mater. Sci. Technol.*, 30, pp. 77 – 89.

74. Saratha R., Meenakshi R. (2010), "Corrosion inhibitor-A plant extract". *Der Pharma Chemica*, 2(1), pp. 287-294.
75. Sastri V.S. (2011), *Green corrosion inhibitors: theory and practice*. John Willey and Son. USA.
76. Sathiyarayanan S., Jeyaprabha C., Venkatachari G. (2008), "Influence of metal cations on the inhibitive effect of polyaniline for iron in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", *Mater.Chem.Phys.*, 107, pp. 350-355.
77. Sethi T., Chaturvedi A., Upadhyaya R. K., Mathur S. P. (2009), "Synergistic inhibition between schiff's bases and sulfate ion on corrosion of aluminium in sulfuric acid", *Protection of Metals and Phys. Chem. Surf.*, 45, pp. 466-471.
78. Shalaby M. N., Osman M. M. (2001), "Synergistic inhibition of anionic and nonionic surfactants on corrosion of mild steel in acidic solution", *Anti-Corros. Meth. Mater.*, 48, pp. 309 - 318.
79. Solomon M.M., Umoren S.A. (2015), "Electrochemical and gravimetric measurements of inhibition of aluminium corrosion by poly (methacrylic acid) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and synergistic effect of iodide ions", *Measurement*, 76, pp. 104 - 116.
80. Solomon M.M., Umoren S.A. (2015), "Performance evaluation of poly (methacrylic acid) as corrosion inhibitor in the presence of iodide ions for mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution", *J. Adhes. Sci. Technol*, 29, pp. 1060-1080.
81. Souza F., Giacomelli C., Goncalves R., Spinelli A. (2012), "Adsorption behavior of caffeine as a green corrosion inhibitor for copper", *Materials Science and Engineering C*, 32, pp. 2436-2444.
82. Souza F., Spinelli A. (2009), "Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel", *Corrosion Science*. 51, pp. 642-649.
83. Tang L., Li X., Mua G., Li L., Liu G. (2006), "Synergistic Effect between 4-(2 pyridylazo) resorcin and chloride ion on the corrosion of cold rolled steel in 0.5 M sulfuric acid", *Appl. Surf. Sci.*, 252, pp. 6394-6401.
84. Taylor M.L. (2008), "Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 1: Polarization Resistance: Familiar parameter measured in a new way. *Georgia*



*Institute of technology.*

[http://www.cmcr1.gatech.edu/News/files/page2\\_blog\\_entry6\\_1.pdf](http://www.cmcr1.gatech.edu/News/files/page2_blog_entry6_1.pdf)

85. Umoren S.A., Ebenso E.E., Okafor P.C., Ekpe U.J., Ogbobe O. (2007), "Effect of halide ions on the corrosion inhibition of aluminium in alkaline medium using polyvinyl alcohol". *J.Appl.Polymer Sci.*, 103, Pp. 2810-2816.
86. Umoren S.A., Obot I.B., Ebenso E.E., Okafor P.C. (2008), "Eco-friendly Inhibitors from Naturally Occurring Exudate Gums for Aluminium Corrosion Inhibition in Acidic Medium", *Portugaliae Electrochimica Acta.* 26, pp. 267-282.
87. Umoren S.A., Obot I.B., Igwe I.O. (2009), "Synergistic inhibition between Polyvinylpyrrolidone and Iodide ions on corrosion of Aluminium in HCl". *The Open Corosion Journal*, 2, pp. 1-7.
88. Umoren S.A., Solomon M.M. (2015), "Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species - a review" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, pp. 81-100.
89. Umoren S.A., Solomon M.M. (2017), "Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: A review", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 5, pp. 246-273.
90. Umoren S.A., Solomon M.M., Eduok U.M., Obot I.B., Israel A.U (2014), "Inhibition of mild steel corrosion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions: Ethanol and acetone extracts". *J. Environ. Chem. Eng.*, 2, pp. 1048–106.
91. Umoren S.A., Solomon M.M., Udosoro I.I., Udoh A.P. (2010), "Synergistic and antagonistic effects between halide ions and carboxymethyl cellulose for the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution", *Cellulose*, 17, pp. 635–648
92. Yee Y.J. (2004), *Green Inhibitors for Corrosion Control: A Study on the Inhibitive Effects of Extracts of Honey and Rosmarinus Officinalis L. (Rosemary)*. thesis of Master of Science. University of Manchester Institute of Science and Technology. England.