

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN THÉP VÀ NHÔM CỦA MỘT SỐ DÂY HỢP CHẤT AZOMETIN

PHẠM DUY NAM ⁽²⁾, NGUYỄN VĂN NGỌC ⁽²⁾

NGUYỄN ĐÌNH THÀNH ⁽²⁾, ĐẶNG NHƯ TÀI ⁽¹⁾

I. MỞ ĐẦU

Trong thế kỷ 20, các chất ức chế ăn mòn được sản xuất với quy mô lớn, được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực chống ăn mòn kim loại. Các chất ức chế ăn mòn truyền thống gồm nhiều loại hợp chất khác nhau nhưng trong số đó các amin chiếm tỷ trọng đáng kể do có tính chất ức chế ăn mòn cao. Tuy nhiên, trong những năm gần đây, các azometin (là sản phẩm ngưng tụ giữa andehit và amin hay còn gọi là bazơ Schiff) đã nhận được sự quan tâm đặc biệt. Nhiều azometin đã được khảo sát và cho thấy chúng có khả năng ức chế ăn mòn kim loại cao và cao hơn so với amin ban đầu [1], [2], [3]. Nhiều azometin và phức chất của chúng đã được nghiên cứu về khả năng ức chế ăn mòn kim loại đen và kim loại màu (sắt, đồng, nhôm, cadimi, niken, kẽm, magiê ...) và hợp kim của chúng. Hầu hết các môi trường ăn mòn thường gặp cũng đã được sử dụng để nghiên cứu như: môi trường không khí, môi trường axit (HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₂S...), hỗn hợp ancol - nước, môi trường dầu thô, khí thiên nhiên [4]... Một số hợp chất trong số này thậm chí cho kết quả rất tốt. Với mục đích tìm kiếm các chất ức chế ăn mòn mới có hiệu quả ức chế ăn mòn cao, trong công trình này chúng tôi khảo sát khả năng ức chế ăn mòn kim loại của azometin được điều chế từ một số amin điển hình trong môi trường axit HCl và các đối tượng là thép carbon thấp và nhôm.

II. THỰC NGHIỆM

- Các azometin nghiên cứu được tổng hợp theo qui trình nêu trong tài liệu [4].
- Dung dịch HCl 2M (hoặc 1M) được pha từ axit HCl loại PA.
- Mẫu nghiên cứu được làm từ thép CT3 (CT-3), nhôm D16 (Д16) của LB Nga.
- Hiệu suất ức chế ăn mòn được xác định bằng phương pháp tổn hao khối lượng:

Các mẫu dùng để xác định độ tổn hao khối lượng có kích thước 2,0 x 5,0 x 0,1 cm, được đánh bóng lần lượt bằng giấy ráp số 400, 600 và 800. Cân mẫu với độ chính xác 0,0001g. Mẫu được ngâm trong thời gian định trước (qui định là 24 giờ, trừ các trường hợp có chú thích khác) trong các dung dịch HCl 2M (hoặc 1M) có và không có azometin trong điều kiện nhiệt độ phòng. Hiệu suất bảo vệ kim loại được tính theo công thức:

$$Z = \frac{\Delta m_k - \Delta m_c}{\Delta m_k} \times 100\%$$

trong đó: Z là hiệu suất ức chế (%)

Δm_c (mg): Lượng kim loại bị hòa tan trong dung dịch HCl có azometin

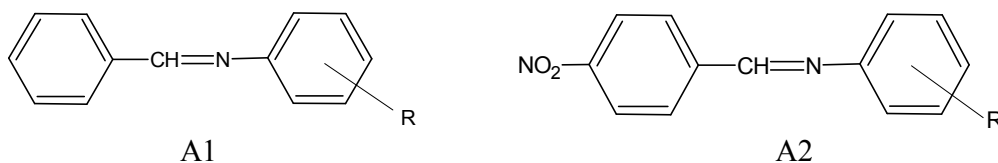
Δm_k (mg): Lượng kim loại bị hòa tan trong dung dịch HCl không có azometin.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khả năng ức chế ăn mòn của các azometin dãy anilin thế (dãy A-Sơ đồ 1)

3.1.1. Ức chế ăn mòn thép CT-3 trong dung dịch HCl 1M

Các azometin dãy anilin thế đã được chúng tôi đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép CT-3 trong môi trường HCl 1M với nồng độ azometin là 10^{-4} mol/lít. Kết quả được trình bày trong bảng 1. Hiệu suất ức chế ăn mòn của các azometin dãy này không cao, cao nhất chỉ đạt 56,3% với A2.7, như vậy các azometin của dãy A này có khả năng ức chế ăn mòn kim loại thấp.



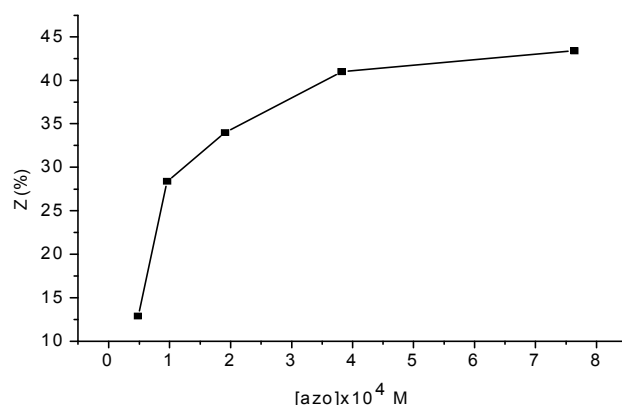
Sơ đồ 1. Các azometin dãy anilin

trong đó R=H (A1.1), p-Cl (A1.2), p-Br (A1.3), p-OH (A1.4), p-CH₃ (A1.5), p-NO₂ (A1.6), m-NO₂ (A1.7) trong đó R=H (A2.1), p-Cl (A2.2), p-Br (A2.3), p-OH (A2.4), p-CH₃ (A2.5), p-NO₂ (A2.6), m-NO₂ (A2.7), p-COOC₂H₅ (A2.8)

Bảng 1. Khả năng ức chế ăn mòn thép CT-3 trong HCl 1M của các azometin dãy A ở nồng độ 10^{-4} M

Stt	Azometin	$P.10^3$ (g/cm ² .h)	Z (%)	Stt	Azometin	$P.10^3$ (g/cm ² .h)	Z (%)
1	HCl	2,01	0,0	10	A2.1	1,07	43,7
2	A1.1	1,61	14,6	11	A2.2	0,90	52,6
3	A1.2	1,65	17,7	12	A2.3	0,97	48,9
4	A1.3	1,62	19,2	13	A2.4	1,11	41,6
5	A1.4	1,73	13,9	14	A2.5	1,01	46,8
6	A1.5	1,64	18,1	15	A2.6	1,12	41,1
7	A1.6	1,39	30,4	16	A2.7	0,83	56,3
8	A1.7	1,69	15,5	17	A2.8	0,93	51,1

Sự thay đổi của khả năng ức chế theo nồng độ cũng đã được chúng tôi khảo sát với azometin A1.4 và được trình bày trong hình 1.



Hình 1. Sự phụ thuộc của hiệu suất ức chế ăn mòn thép CT-3 vào nồng độ A1.4

Khi tăng nồng độ azometin khả năng ức chế cũng tăng theo. Tuy nhiên, trong vùng nồng độ azometin khảo sát (từ $4,5 \times 10^{-4} \text{M}$ đến $7,6 \times 10^{-4} \text{M}$) hiệu suất ức chế ăn mòn tăng chậm và vẫn ở mức thấp (43,4%).

3.1.2. Ức chế ăn mòn nhôm trong HCl 2M

Tính chất ức chế ăn mòn nhôm (D16) của azometin dãy A2 ở nồng độ $1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$ được chúng tôi khảo sát trong dung dịch axit HCl 1M và kết quả được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Tốc độ ăn mòn và hiệu suất ức chế ăn mòn nhôm trong HCl 2M của các azometin dãy anilin A1 và A2 ở nồng độ 10^{-4}M

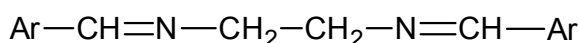
STT	Mẫu	$P \times 10^3$ (g/cm ² .h)	Z (%)	STT	Mẫu	$P \times 10^3$ (g/cm ² .h)	Z (%)
1	HCl2M	54,19	0,0	6	A2.5	5,37	90,1
2	A2.1	6,43	88,2	7	A2.6	6,19	89,4
3	A2.2	6,78	87,1	8	A2.7	8,99	83,1
4	A2.3	4,25	92,4	9	A2.8	5,51	90,3
5	A2.4	5,33	90,1				

Các azometin dãy anilin thế dãy A2 trong các điều kiện đã khảo sát tỏ ra có khả năng ức chế ăn mòn nhôm khá cao, cao hơn nhiều so với khả năng bảo vệ thép CT-3 của chính chúng ngay cả khi nồng độ HCl cao hơn (2M so với 1M) và đạt đến khoảng 90% đối với cả 8 chất đã khảo sát của dãy A2. Với A2.3 khi tăng nồng độ từ 10^{-4}M đến 10^{-3}M thì hiệu suất ức chế cũng không thay đổi nhiều và dường như đạt đến giới hạn ở khoảng 94% (bảng 3).

Bảng 3. Khả năng ức chế ăn mòn nhôm D16 trong HCl 2M của azometin A2.3 phụ thuộc vào nồng độ

STT	Nồng độ (M)	$P \times 10^3$ (g/cm ² .h)	Z (%)
1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,25	92,4
2	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,51	93,5
3	$2,5 \cdot 10^{-4}$	3,42	93,7
4	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,37	93,8
5	10^{-3}	3,13	94,2

3.2. Khả năng ức chế ăn mòn của các azometin dãy etylenđiamin (dãy B-Sơ đồ 2)



Sơ đồ 2. Các azometin dãy etylenđiamin

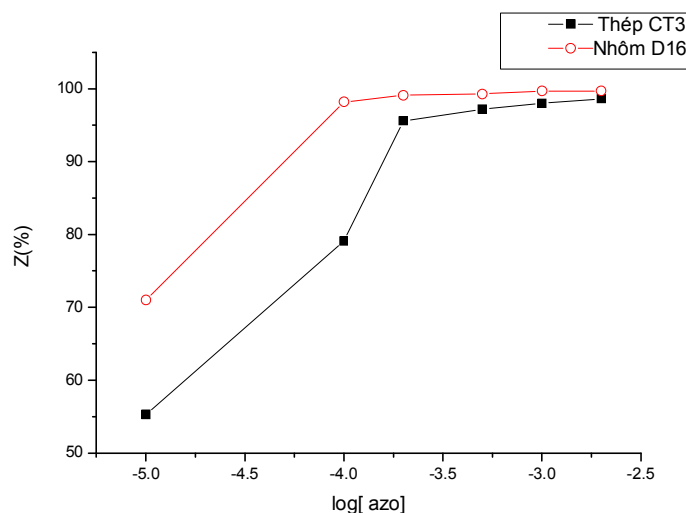
trong đó Ar: p-nitrophenyl (B1), m-nitrophenyl (B2), phenyl (B3, p-metoxypheyl (B4), 3,4-dioxymetylenphenyl (B5), p-dimetylaminophenyl (B6), o-hydroxyphenyl (B7) và indolyl-3 (B8).

Kết quả khảo sát hiệu suất ức chế ăn mòn của các azometin từ B1 đến B8 được trình bày trong bảng 4. Trong các azometin đã khảo sát B1 và B6 tỏ ra là các chất ức chế ăn mòn tốt nhất cho nhôm với hiệu suất ức chế tương ứng là 98,4% và 99,8%. Trong hai chất này B1 tỏ ra có ưu thế hơn khi hiệu suất ức chế của hợp chất này đối với thép đạt tới 78,8% trong khi với B6 chỉ là 72,5%. Hợp chất B8 ức chế ăn mòn thép với hiệu suất rất cao nhưng lại ức chế ăn mòn nhôm thấp với hiệu suất thấp.

Bảng 4. Hiệu suất ức chế ăn mòn thép CT-3 và nhôm D16 trong dung dịch HCl 2M của các azometin dãy B với nồng độ 10^{-4} M

STT	Mẫu	Thép CT-3		Nhôm D16	
		$P \cdot 10^3$, g/cm ² .h	Z (%)	$P \cdot 10^3$, g/cm ² .h	Z (%)
1	0	2,40	0,0	4,818	0,0
2	B1	0,51	78,8	0,078	98,4
3	B2	0,67	72,0	0,882	81,7
4	B3	1,06	55,9	1,326	72,4
5	B4	0,81	66,1	0,438	90,9
6	B5	0,38	84,1	1,644	65,8
7	B6	0,66	72,5	0,012	99,8
8	B7	1,04	56,6	2,022	56,0
9	B8	0,13	94,8	2,64	45,3

Sự phụ thuộc của hiệu suất ức chế vào nồng độ của azometin B1 đã được khảo sát kỹ hơn và trình bày trong hình 2.

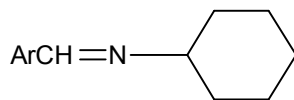


Hình 2. Sự phụ thuộc của hiệu suất ức chế ăn mòn nhôm vào nồng độ azometin B1 trong dung dịch HCl 2M

Ở nồng độ $2,0 \times 10^{-4} \text{M}$ thì B1 đạt đến hiệu suất ức chế tới hạn đối với nhôm trong khi hiệu suất ức chế ăn mòn thép CT-3 đạt đến 95,6%. Giá trị nồng độ này là tương đối thích hợp khi sử dụng B1 làm phụ gia ức chế ăn mòn. B1 [bis(4-nitrobenzyliden) diethylamin] là một hợp chất có thể được điều chế tương đối thuận lợi với hiệu suất cao, do vậy đảm bảo tính thực tế của việc sử dụng làm phụ gia ức chế ăn mòn.

3.3. Khả năng ức chế ăn mòn của các azometin dãy xiclohexylamin (dãy C-Sơ đồ 3)

Kết quả khảo sát khả năng ức chế ăn mòn kim loại trên thép CT-3 và nhôm D16 trong dung dịch axit HCl 2M được trình bày trong bảng 5.



Sơ đồ 3. Các azometin dãy xiclohexylamin

trong đó: Ar là p-nitrophenyl (C1), m-nitrophenyl (C2), phenyl (C3), p-methoxyphenyl (C4), 3,4-dioxymetylenphenyl (C5), p-dimetylaminophenyl (C6), o-hydroxyphenyl (C7) và indolyl-3 (C8).

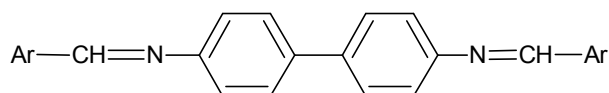
Bảng 5. Hiệu suất ức chế ăn mòn thép CT-3 và nhôm D16 trong dung dịch HCl 2M của các azometin dãy C nồng độ 10^{-4} M

STT	Mẫu	Nhóm thế	Thép CT-3		Nhôm D16	
			$P.10^3$, (g/cm ² .h)	Z (%)	$P.10^3$, (g/cm ² .h)	Z (%)
1	0	HCl 2M	3,02	0,0	79,66	0,0
2	C1	p-NO ₂	1,06	64,8	1,64	97,9
3	C2	m-NO ₂	1,36	54,8	1,45	98,2
4	C3	H	1,87	38,1	18,08	77,3
5	C4	p-OCH ₃	1,52	49,6	1,67	97,9
6	C5	3,4-O ₂ CH ₂	1,55	48,7	28,15	64,7
7	C6	p-N(CH ₃) ₂	1,18	61,0	23,34	70,7
8	C7	o-OH	1,93	34,0	24,38	69,4
9	C8	Indolyl-3-andehit	0,51	83,2	31,36	60,6

Tất cả các azometin đã khảo sát đều thể hiện khả năng ức chế ăn mòn thép CT-3 và nhôm D16 ở các mức độ khác nhau. Trong khi azometin có hợp phần andehit là indol-3-andehit (C8) có hiệu suất ức chế ăn mòn cao nhất trên thép CT-3 với Z=83,2%, thì các azometin khác lại có khả năng ức chế ăn mòn cao trên nhôm, ví dụ như azometin có hợp phần andehit là m-nitrobenzandehit (C2), p-nitrobenzandehit (C1) và p-anisandehit (C4) có hiệu suất ức chế ăn mòn nhôm tương ứng là 98,2; 97,9 và 97,9%.

3.4. Khả năng ức chế ăn mòn của các azometin dãy 4,4'-benzidin (dãy H-Sơ đồ 4)

Các azometin dãy 4,4'-benzidin được chúng tôi khảo sát khả năng ức chế ăn mòn thép CT-3 và nhôm trong dung dịch axit HCl 2M. Kết quả được trình bày trong bảng 6.



Sơ đồ 4. Các azometin dãy benzidin

trong đó, Ar là p-NO₂C₆H₄ (H1), m-NO₂C₆H₄ (H2), C₆H₅ (H3), p-CH₃OC₆H₄ (H4), p-(CH₃)₂NC₆H₄ (H5), 3,4-O₂CH₂C₆H₃ (H6), o-OHC₆H₄ (H7) và indolyl-3 (H8).

Bảng 6. Hiệu suất ức chế ăn mòn thép CT-3 và nhôm của một số azometin
dây benzidin ở nồng độ $1,0 \cdot 10^{-5}$ M trong dung dịch HCl 2M

STT	Thép CT-3			Nhôm D16	
	Mẫu	$P \cdot 10^3$ (g/cm ² .h)	Z (%)	$P \cdot 10^3$ (g/cm ² .h.)	Z (%)
1	0	2,71	0,0	79,99	0,0
2	H1	0,34	87,6	15,71	80,4
3	H2	0,33	87,8	30,80	61,5
4	H3	0,55	79,8	9,68	87,9
5	H4	0,36	86,6	17,27	78,4
6	H5	0,52	80,9	12,69	84,2
7	H6	0,31	88,5	8,87	88,9
8	H7	0,73	73,2	19,32	75,9
9	H8	0,14	94,7	10,82	86,5

Do các azometin dây benzidin tan khá hạn chế trong dung dịch axit HCl 2M nên chúng tôi khảo sát tính chất ức chế ở nồng độ 10^{-5} M. Tuy ở nồng độ thấp nhưng chúng cũng đã thể hiện hiệu suất ức chế ăn mòn thép và nhôm khá cao tới 94,7% và 86,5% tương ứng. Tuy nhiên do tính tan hạn chế của dây chất này đã hạn chế nhiều khả năng ứng dụng của chúng.

IV. KẾT LUẬN

Từ kết quả khảo sát hiệu suất ức chế ăn mòn của 4 dây azometin từ anilin, etylendiamin, cyclohexylamin và 4,4'-benzidin nhận thấy:

- Các azometin nhìn chung đều thể hiện khả năng ức chế ăn mòn đối với thép cacbon thấp và nhôm trong vùng nồng độ 10^{-5} đến 10^{-3} M trong dung dịch HCl 2M (hoặc 1M). Hiệu suất ức chế tùy thuộc vào bản chất của azometin, vào kim loại được ức chế và có xu hướng tăng theo nồng độ chất ức chế.

- Các hợp chất azometin có bán phần andehit là nhóm 3-indolyl (B8, C8 và H8) thể hiện hiệu suất chất ức chế ăn mòn thép cao nhưng ức chế ăn mòn nhôm lại tương đối thấp.

- Các hợp chất azometin có bán phần andehit là nhóm *p*-nitrophenyl (B1, C1 và H1) thể hiện khả năng ức chế ăn mòn tương đối cao và đồng đều đối với cả thép và nhôm.

Qua khảo sát nhận thấy hợp chất bis-(4-nitrobenzyliden)dietylamin (B1) có khả năng thực tế nhất dùng làm chất ức chế ăn mòn cho thép cacbon thấp và nhôm trong môi trường axit. Hợp chất này cũng tương đối dễ điều chế từ các nguyên liệu ban đầu không đắt tiền và có sẵn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S.L. Li, H.Y. Ma, S.B. Lei, R. Yu, S.H. Chen and D.X. Liu, 1999, *Inhibition of copper corrosion with Schiff base derived from 3-methoxysalicylaldehyde and o-phenyldiamine in chloride media*, Corrosion, **vol.54**, No.12, p.947-954.
2. Donya A.P., Bratchun V.I., Pakter M.K., Shalimova M.A., 1997, *Anticorrosive activity of Schiff's bases substituted in aniline ring*, Protection of metals., (Transl. of Zashch. Met.), 33(4), p.377- 380 (Russ).
3. Quaraisi M.A., Ajmal M., Shere S., 1996, *Investigation of some aromatic Schiff bases as acid corrosion inhibitors for mild steel*, Bull. Electrochem., 12(9), p.523-525.
4. Đặng Như Tại và cs., 2005, *Báo cáo kết quả đề tài cấp nhà nước KC02.17*, Hà Nội.

SUMMARY

CORROSION INHIBITION EFFICIENCIES OF SCHIFF'S BASES ON MILD STEEL AND ALUMINIUM

The corrosion inhibition efficiencies of 39 Schiff's bases of series from aniline, ethylenediamine, cyclohexylamine and 4,4-benzidine in the 1M and 2M HCl solutions on the steel (CT-3) and aluminium (D16) have been studied. It seems that the azomethine compounds with aldehyde moieties of 3-indolyl group (B8, C8 and H8) strongly inhibited the corrosion on aluminium but the corrosion inhibition effects on steel are relatively low. The azomethine compounds with aldehyde moieties of p-nitrophenyl group (B1, C1 and H1) inhibited highly the corrosion of both steel and aluminium in HCl solution. The bis-(4-nitrobenzylidene) diethylamine (B1) compound can be used as a good corrosion inhibitor for low carbon steel and aluminium in HCl acid solution.

Keywords: Schiff's bases, azomethines, corrosion inhibitors

Nhận bài ngày 16 tháng 01 năm 2013

Hoàn thiện ngày 18 tháng 02 năm 2013

⁽¹⁾ Viện Độ bền nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

⁽²⁾ Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội