

SỰ ỨC CHẾ ĂN MÒN THÉP CT3 TRONG MÔI TRƯỜNG AXIT HCl 2M CỦA 2-[4-HYDROXY-3-METHOXYBENZYLIDEN]-N-PHENYLHYDRAZIN CACBOTHIOAMIT

NGUYỄN TRỌNG DÂN

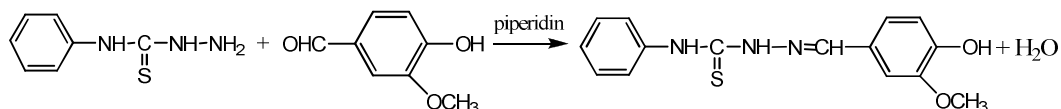
I. MỞ ĐẦU

Các chất ức chế ăn mòn được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp làm phụ gia cho dầu bảo quản, dầu bôi trơn, sơn và được bổ sung vào dung dịch tẩy gỉ axit... Hầu hết các chất ức chế ăn mòn được sử dụng trong công nghiệp là các chất hữu cơ có chứa nhiều liên kết π và các nguyên tố có khả năng cho electron như N, O, S có thể tạo liên kết với bề mặt kim loại. Ảnh hưởng của các hợp chất hữu cơ đối với ăn mòn thép trong môi trường axit đã được nhiều nhà khoa học nghiên cứu [1-4]. Tính chất ức chế của các hợp chất này được cho là liên quan đến cấu trúc phân tử của chúng [2]. Trong bài báo này chúng tôi tiến hành nghiên cứu tổng hợp và đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong môi trường axit HCl 2M của 2-[4-hydroxy-3-methoxybenzyliden]-n-phenylhydrazincarbothioamid (HMBP) bằng các phương pháp khối lượng, đường cong phân cực và tổng trở điện hóa.

II. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp chất ức chế HMBP

HMBP được tổng hợp bằng phản ứng ngưng tụ của N-phenylhydrazin carbothioamid và 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyd theo phương trình sau:



Cho vào bình cầu đáy tròn dung tích 100ml có lắp sinh hàn hồi lưu 0,01 mol (1,67g) N-phenylhydrazincarbothioamid và 0,01 mol (1,52 g) 4-hydroxy-3-methoxy benzaldehyd, 20 ml etanol tuyệt đối và vài giọt piperidin. Đun hồi lưu cách thủy hỗn hợp trong hai giờ. Rót hỗn hợp phản ứng ra cốc 50 ml, làm lạnh, sản phẩm tách ra dưới dạng chất rắn. Lọc và kết tinh lại sản phẩm bằng hỗn hợp etanol:benzen (1:1 về thể tích), làm khô ở 60 °C trong 3 giờ, hiệu suất 89%, nhiệt độ nóng chảy 181-181,6 °C.

Phổ IR, cm^{-1} : 3319 (NH), 3455 (OH), 3145 (CH=) vòng thơm, 2988 (CH bão hòa), 1597 (C=N), 1586, 1553, 1510 (C=C), 1199 (C=S), 1284 (C-O-C), 929 (biến dạng OH).

Phổ MS, m/e: 301 (M^+), 151($[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CS-NH}]^+$), 136($[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CS}]^+$), 165 ($[(\text{HO})(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H-CH=N-NH}]^+$), 77($[\text{C}_6\text{H}_5]^+$).

2.2. Nghiên cứu tính ức chế ăn mòn thép CT3 của HMBP trong dung dịch HCl 2M

- Dung dịch HCl 2M được pha từ dung dịch HCl 37% của Merck. Nồng độ chất ức chế HMBP được sử dụng để nghiên cứu là: $6,25 \cdot 10^{-6}$ M; $12,5 \cdot 10^{-6}$ M; $25 \cdot 10^{-6}$ M; $50 \cdot 10^{-6}$ M; $100 \cdot 10^{-6}$ M. Nhiệt độ thực nghiệm là 30°C .

- 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 được làm bằng thép CT3 có thành phần C (0,155%), Mn (0,42%), S (0,037%), P (0,042%) và Si (có dạng vết). Mẫu có kích thước $2,0 \times 5,0 \times 0,1$ cm, được đánh bóng lần lượt bằng giấy ráp số 400 và 800. Cân mẫu với độ chính xác $0,0001\text{g}$ và ngâm trong 24 giờ trong các dung dịch HCl 2M có và không có HMBP. Hiệu quả bảo vệ thép của HMBP trong HCl 2M được tính theo công thức sau:

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

Trong đó: Z là hiệu suất ức chế (%)

Δm_c ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$): tốc độ ăn mòn mẫu khi có HMBP

Δm_k ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$): tốc độ ăn mòn mẫu trong HCl 2M không có HMBP

- Đo đường cong phân cực: Điện cực hình trụ tròn dùng để đo đường cong phân cực và tổng trở điện hóa có diện tích 1 cm^2 , được đánh bóng bề mặt lần lượt bằng giấy ráp số 400, 800 và 1200 và rửa bằng nước cất rồi axeton và để khô trong desicator. Thiết bị đo đường cong phân cực potentiostat PGS - HH8 với 3 điện cực gồm: điện cực làm việc bằng thép CT3, điện cực đối platin và điện cực so sánh bạc clorua. Hiệu suất bảo vệ được xác định bởi biểu thức sau:

$$Z = \frac{i_o - i}{i_o} \times 100\%$$

Trong đó: Z% là hiệu suất ức chế

i_o là dòng ăn mòn trong môi trường axit HCl 2M không có HMBP

i là dòng ăn mòn trong môi trường axit khi có HMBP

- Đo tổng trở điện hóa được thực hiện trên máy AUTOLAB30 có ghép nối máy tính. Hiệu suất bảo vệ xác định bởi biểu thức sau:

$$Z = \frac{R_p^c - R_p^k}{R_p^c} \times 100\%$$

Trong đó: Z% là hiệu suất ức chế

R_p^c là điện trở phân cực điện cực thép trong dung dịch không có chất ức chế

R_p^k là điện trở phân cực điện cực thép trong dung dịch có chứa chất ức chế

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp HMBP

Phản ứng tổng hợp HMBP diễn ra thuận lợi trong môi trường etanol với xúc tác bazơ yếu là piperidin. Sản phẩm phản ứng là chất rắn, được kết tinh lại trong etanol:benzen (1:1 về thể tích), có nhiệt độ nóng chảy 181-181,6 °C. Hiệu suất phản ứng khá cao, tới 89%. Phổ IR của sản phẩm có cực đại hấp thụ ở 3319 cm^{-1} đặc trưng của nhóm NH, ở 3455 cm^{-1} nhóm OH và 1199 của nhóm C = S. Phổ MS có xuất hiện ion phân tử với số khối $m/e = 301$.

3.2. Đánh giá hiệu quả ức chế ăn mòn của HMBP

3.2.1. Hiệu suất ức chế ăn mòn thép CT3 của HMBP trong HCl 2M

Kết quả xác định tốc độ ăn mòn thép CT3 trong dung dịch HCl 2M và hiệu suất ức chế tương ứng ở các nồng độ khác nhau được trình bày trong bảng 1.

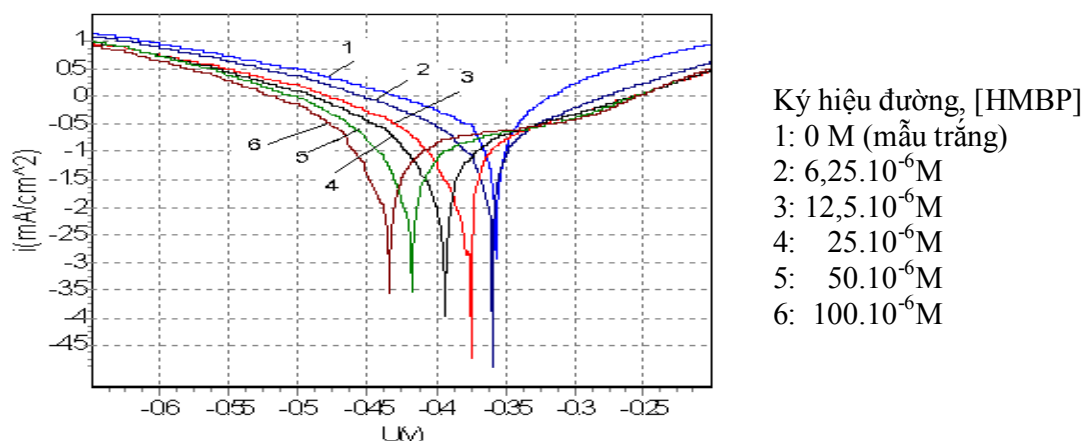
Bảng 1. Tốc độ ăn mòn thép CT3 và hiệu suất ức chế của HMBP trong dung dịch HCl 2M ở các nồng độ khác nhau

STT	[HMBP] $\times 10^{-6}\text{M}$	$\Delta m (\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1})$	Zm(%)
1	0	4,6	0,0
2	6,25	2,9	36,9
3	12,5	1,9	58,7
4	25	1,2	73,9
5	50	0,7	84,8
6	100	0,4	91,3

Từ bảng 1 nhận thấy hiệu quả bảo vệ thép CT3 trong môi trường HCl 2M tăng theo nồng độ HMBP, ở vùng nồng độ nhỏ ($< 25.10^{-6}\text{M}$) hiệu quả bảo vệ tăng nhanh và tăng chậm hơn ở vùng nồng độ lớn hơn 50.10^{-6}M . HMBP dường như đã hấp phụ lên bề mặt thép theo cơ chế hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir - mức độ che phủ tăng khi nồng độ HMBP tăng và do đó hiệu suất bảo vệ tăng.

3.2.2. Thử nghiệm ăn mòn bằng phương pháp đo đường cong phân cực

Các đường cong phân cực với các dung dịch HCl 2M có nồng độ HMBP khác nhau được giới thiệu trong hình 1. Hiệu suất ức chế trình bày trong bảng 2.



Hình 1. Đường cong phân cực thép CT3 trong dung dịch HCl 2M ở các nồng độ HMBP khác nhau

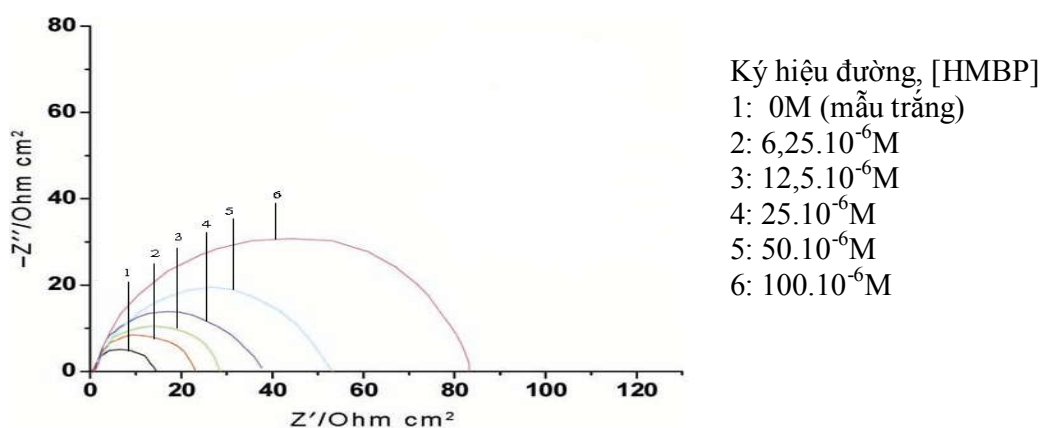
Bảng 2. Hiệu quả bảo vệ thép CT3 trong dung dịch HCl 2M ở các nồng độ HMBP khác nhau

STT	[HMBP] $\times 10^{-6} \text{M}$	$i_{\text{am}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	E(mV)	Zi(%)
1	0	668,21	-355	0,0
2	6,25	439,68	-360	34,2
3	12,5	271,96	-370	59,3
4	25	189,10	-395	71,7
5	50	116,93	-417	82,5
6	100	72,17	-432	89,2

Từ đường cong phân cực và bảng số liệu ta nhận thấy HMBP làm dịch chuyển thế ăn mòn về phía âm và khi nồng độ tăng thì mức độ dịch chuyển cũng tăng đồng thời dòng ăn mòn (tốc độ ăn mòn) giảm mạnh, vùng thụ động hóa được mở rộng. Quy luật ức chế cũng tương tự như kết quả nhận được bằng phương pháp mất khối lượng. Đường cong phân cực cho thấy HMBP là chất ức chế hỗn hợp (ức chế cả anot và catot) với thép CT-3 trong môi trường axit HCl 2M.

3.2.3. Thử nghiệm ăn mòn bằng phương pháp đo tổng trở điện hóa

Phổ đồ tổng trở điện hóa điện cực thép trong dung dịch axit HCl 2M ở các nồng độ HMBP khác nhau được giới thiệu trong hình 2, hiệu suất bảo vệ trình bày trong bảng 3.



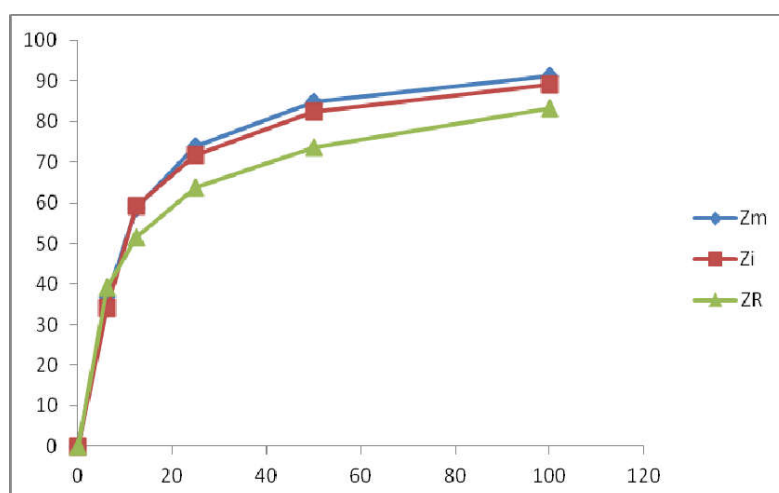
Hình 2. Phổ tổng trở điện hóa của điện cực thép CT3 trong dung dịch HCl 2M ở các nồng độ HMBP khác nhau

Nhìn trên hình 2 có thể nhận thấy các đường cong tổng trở có dạng đơn giản, không kèm bán cung khuếch tán. Chúng là những bán cung tròn với bán kính tăng theo nồng độ HMBP. Các giá trị điện trở thực R_p tăng khi nồng độ tăng.

Bảng 3. Hiệu quả bảo vệ thép CT3 trong dung dịch HCl 2M ở các nồng độ HMBP khác nhau

STT	[HMBP] $\times 10^{-6} \text{M}$	$R_p(\text{Ohm.cm}^2)$	$Z_R(\%)$
1	0	14,1	0,0
2	6,25	23,2	39,2
3	12,5	29,1	51,5
4	25	39,0	63,8
5	50	53,5	73,6
6	100	83,3	83,1

Biểu diễn sự phụ thuộc hiệu suất ức chế vào nồng độ theo cả 3 phương pháp đã xác định ở trên (hình 3) cho thấy chúng có hình dạng tương tự nhau. Nồng độ HMBP có ảnh hưởng trực tiếp và tương tự nhau đến dòng ăn mòn (trong phép đo đường cong phân cực) và điện trở phân cực (trong phép đo tổng trở) và đến hiệu suất ức chế. Mối quan hệ này càng làm rõ hơn nhận định HMBP là chất ức chế ăn mòn tác dụng chủ yếu thông qua cơ chế hấp phụ, tạo barrier che chắn bề mặt kim loại.



Hình 3. Mối quan hệ giữa hiệu suất ức chế ăn mòn thép CT3 xác định bằng các phương pháp khác nhau với nồng độ HMBP trong HCl 2M

IV. KẾT LUẬN

HMBP đã được tổng hợp và khẳng định cấu trúc. HMBP có hiệu suất ức chế ăn mòn khá cao ở nồng độ thấp (tới 91% ở nồng độ 10^{-4} M) trong môi trường ăn mòn mạnh (HCl 2M). HMBP là chất ức chế ăn mòn hỗn hợp đối với thép CT3 trong dung dịch HCl 2M. Tính chất bảo vệ của HMBP được ghi nhận phù hợp với cơ chế ức chế hấp phụ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S.PH. Chumani, S. Ravichadra, S.V.K. Lyer, (1995), "Polyamino-benzoquinone polymers: A new class of corrosion inhibitors for mild steel", *J. Electrochem. Soc.*, **vol.142**, No.5, p.1479-1482.
2. L. Lukovits, E. Kalman, F. Zucchi, (2001), "Corrosion Inhibitor Correlation between electronic structure and efficiency", *Corrosion*, vol.57, No.1, p.1-8.
3. J. Crux, E. Garcia-Ochoa, M. Castro, (2003), "Experimental and theoretical study of the 3- amino - 1,2,4 -triazole and 2 - aminothiazole corrosion inhibitors in carbon steel", *Journal of the Electrochemical Society*, **vol.150**, p.B26-B35.
4. Reza Javaherdashti, (2000), "How corrosion affects industry and life", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **vol.47**, Iss:1, p.30-34.

SUMMARY

INHIBITION OF MILD STEEL CORROSION IN HCl 2M SOLUTION BY 2-[4-HYDROXY-3-METHOXYBENZYLIDENE]-N-PHENYLHYDRAZINE CARBOTHIOAMIDE (HMBP) COMPOUND

This paper introduces results of synthesis of a new corrosion inhibitor named 2-[4-hydroxy-3-methoxybenzyliden]-n-phenylhydrazinecarbothioamide (HMBP). Its corrosion inhibition efficiency for mild steel CT3 in solution HCl 2M were determined by weight loss method, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. All three methods proved that the corrosion inhibitor is high effective to protect mild steel in 2M hydrochloride solution.

Keywords: 2-[4-hydroxy-3-methoxybenzylidene]-N-phenylhydrazine carbothioamide, HMBP, corrosion inhibitors

Nhận bài ngày 04 tháng 01 năm 2013

Hoàn thiện ngày 19 tháng 02 năm 2013

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