

MỤC LỤC

MỤC LỤC.....	i
MỞ ĐẦU.....	- 1 -
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	- 2 -
1.1 Ăn mòn kim loại trong môi trường axit	- 2 -
1.1.1 Phản ứng ăn mòn trong môi trường axit.....	- 2 -
1.1.2 Tốc độ ăn mòn.....	- 3 -
1.1.3 Các yếu tố ảnh hưởng chính tới AMKL trong môi trường axit.....	- 4 -
1.2 Chất ức chế ăn mòn kim loại trong môi trường axit	- 8 -
1.2.1 Chất ức chế ăn mòn	- 8 -
1.2.2 Chất ức chế ăn mòn trong môi trường axit	- 22 -
1.2.3 Chất ức chế ăn mòn thiên nhiên trong môi trường axit	- 24 -
1.3 Tổng quan về cây sim.....	- 35 -
1.3.1 Đặc điểm thực vật.....	- 35 -
1.3.2 Thành phần hóa học cây sim	- 35 -
1.4 Tính cấp thiết và định hướng nghiên cứu.....	- 37 -
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	- 40 -
2.1 Đối tượng nghiên cứu.....	- 40 -
2.2 Hóa chất và thiết bị nghiên cứu.....	- 41 -
2.2.1 Hóa chất	- 41 -
2.2.2 Thiết bị nghiên cứu	- 41 -
2.3 Thực nghiệm.....	- 42 -
2.3.1 Chuẩn bị chất UCAM	- 42 -
2.3.2 Đánh giá khả năng UCAM của dịch chiết sim	- 47 -
2.4 Phương pháp nghiên cứu.....	- 49 -
2.4.1 Phương pháp tổn hao khối lượng	- 49 -
2.4.2 Phương pháp điện hóa.....	- 50 -
2.4.3 Phương pháp phổ hồng ngoại	- 58 -
2.4.4 Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM.....	- 58 -
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	- 60 -

3.1	Khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết sim trong axit H_2SO_4 0,5 M	60 -
3.1.1	<i>Điện thế ăn mòn E_{corr} của dịch chiết sim</i>	60 -
3.1.2	<i>Phương pháp phân cực tuyến tính</i>	62 -
3.1.3	<i>Phương pháp tổng trở điện hóa</i>	64 -
3.1.4	<i>Tổn hao khối lượng của thép với dịch chiết sim/ axit H_2SO_4 0,5M</i>	67 -
3.1.5	<i>Phân tích mức độ ăn mòn dựa trên đặc trưng hình thái bề mặt</i>	68 -
3.2	Phân lập, đánh giá khả năng UCAM của một số thành phần chính trong DCS ..	71 -
3.2.1	<i>Phân lập và đánh giá khả năng UCAM của phân đoạn chiết</i>	71 -
3.2.2	<i>Làm giàu và đánh giá khả năng UCAM của tannin</i>	82 -
3.3	Mô hình hấp phụ và ức chế ăn mòn trong H_2SO_4 0,5 M	92 -
3.4	Cơ chế ức chế ăn mòn thép CT3 của dịch chiết sim	98 -
3.5	Mô hình động học đối với ức chế ăn mòn DCS.....	100 -
3.6	Ứng dụng DCS trong thực nghiệm tẩy gỉ thép	103 -
3.7	Khả năng ức chế ăn mòn của DCS trong môi trường axit khác.....	106 -
3.7.1	<i>Điện thế ăn mòn E_{corr} của DCS trong HCl 1M</i>	107 -
3.7.2	<i>Phương pháp phân cực tuyến tính</i>	108 -
3.7.3	<i>Phương pháp tổng trở điện hóa</i>	110 -
	KẾT LUẬN	116 -
	NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN	119 -
	TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	120 -

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

STT	BẢNG BIỂU	TRANG
1.	Bảng 1. 1. ZCP của một số kim loại	14
2.	Bảng 1.2. Tính chất của một số chất ức chế trong pha hơi	17
3.	Bảng 1.3. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ nghiên cứu ức chế ăn mòn	19
4.	Bảng 1.4. Một số nhóm chức trong chất ức chế hữu cơ	23
5.	Bảng 1.5. Thành phần hóa học chủ yếu của thân, cành lá cây sim	36
6.	Bảng 2.1. Bảng ký hiệu phân đoạn chiết, tannin và DCS	40
7.	Bảng 2.2. Thành phần hóa học của mẫu thép CT3	40
8.	Bảng 2.3. Bảng ký hiệu mẫu nghiên cứu	48
9.	Bảng 3.1 Giá trị mật độ dòng ăn mòn và điện trở phân cực của thép trong H_2SO_4 0,5M theo nồng độ DCS	63
10.	Bảng 3.2 Hiệu suất ức chế ($H_{Rct}\%$) của mẫu thép theo nồng độ DCS	66
11.	Bảng 3.3. Hàm lượng rắn của các PDC	71
12.	Bảng 3.4. Khảo sát hóa thực vật dịch chiết và PDC sim	72
13.	Bảng 3.5. Píc đặc trưng của cacbonhydrat trong thực vật	73
14.	Bảng 3.6. Đặc trưng nhóm chức phổ hồng ngoại của phân đoạn chiết D1, D4	74
15.	Bảng 3.7. Hiệu suất ức chế theo tổn hao khối lượng (H_{in}) của các mẫu D13A ÷ D43A	77
16.	Bảng 3.8. Giá trị mật độ dòng ăn mòn và điện trở phân cực theo nồng độ D1	79
17.	Bảng 3.9. Hiệu suất ức chế ($H_{Rct}\%$) của mẫu thép theo nồng độ D1	81
18.	Bảng 3.10. Kết quả phân tích hàm lượng polyphenol tổng (TPC)	83

19.	Bảng 3.11. Kết quả định tính tannin với một số thuốc thử đặc trưng	84
20.	Bảng 3.12. Kết quả định lượng tannin	85
21.	Bảng 3.13. Đặc trưng nhóm chức của tannin làm giàu từ dịch chiết sim	86
22.	Bảng 3.14. Thông số điện hóa và hiệu suất ức chế của tannin	89
23.	Bảng 3.15. Hiệu suất ức chế ($H_{Rct}\%$) theo nồng độ tannin	91
24.	Bảng 3.16. So sánh hiệu suất ức chế của DCS, phân đoạn D1 và tannin	91
25.	Bảng 3.17. Kết quả fitting tuyến tính mô hình hấp phụ	93
26.	Bảng 3.18. Giá trị điện trở chuyển điện tích theo phương pháp tổng trở EIS	93
27.	Bảng 3.19. Kết quả fitting tuyến tính mô hình hấp phụ theo R_{ct}	94
28.	Bảng 3.20. Kết quả fitting tuyến tính mô hình hấp phụ theo C_{dl}	95
29.	Bảng 3.21. Phương trình tuyến tính đẳng nhiệt tính theo J_{corr} , C_{Rt} và C_{dl}	96
30.	Bảng 3.22. So sánh độ dốc B và hằng số A trong phương trình tuyến tính đẳng nhiệt	97
31.	Bảng 3.23. Ký hiệu mẫu thép và dung dịch tẩy gỉ tương ứng	103
32.	Bảng 3.24. Thông số điện hóa của thép trong HCl 1M theo các nồng độ DCS	108
33.	Bảng 3.25. Hiệu suất ức chế ($H_{Rct}\%$) của mẫu thép theo nồng độ DCS	111
34.	Bảng 3.26. Kết quả fitting tuyến tính mô hình hấp phụ theo R_{ct}	112
35.	Bảng 3.27. Kết quả fitting tuyến tính mô hình hấp phụ theo C_{dl}	113
36.	Bảng 3.28. So sánh kết quả fitting tuyến tính mô hình Langmuir	114

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

STT	HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ	TRANG
1.	Hình 1.1. Quá trình ăn mòn diễn ra trên bề mặt kim loại	2
2.	Hình 1.2. Giản đồ Poubaix của sắt trong môi trường nước	4
3.	Hình 1.3. Sơ đồ phân loại chất ức chế	9
4.	Hình 1.4. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc I và E khi có chất ức chế anot	10
5.	Hình 1.5. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc I và E khi có chất ức chế catot	12
6.	Hình 1.6. Mô hình quá trình hấp phụ	18
7.	Hình 1.7. Liên kết giữa polysaccarit với Fe	29
8.	Hình 1.8. Thành phần hóa học chính của dầu Fenel	29
9.	Hình 1.9. Cấu trúc hóa học andrographolid có trong dịch chiết lá xuyên tâm liên	31
10.	Hình 1.10. Hình ảnh cây sim và hoa sim	35
11.	Hình 1.11. Công thức cấu tạo của một số hợp chất có trong cành lá cây sim	37
12.	Hình 2.1. Quy trình chế tạo dịch chiết sim	42
13.	Hình 2.2. Quy trình phân lập PDC và làm giàu tannin từ dịch chiết sim	43
14.	Hình 2.3. Phân lập các phân đoạn chiết từ DCS	44
15.	Hình 2.4. Kỹ thuật và thiết bị phân lập PDC: Sắc ký cột Dianion, cất quay chân không, sắc ký lớp mỏng	45
16.	Hình 2.5. Quy trình làm giàu tannin từ DCS	46
17.	Hình 2.6. Điện cực thép CT3 sử dụng trong các phép đo điện hóa	49
18.	Hình 2.7. Sơ đồ đường J/E để xác định R_p	52
19.	Hình 2.8. Đường Tafel cho cả hai nhánh catot và anot	53
20.	Hình 2.9. Biểu diễn hình học các phân tử phức	56
21.	Hình 2.10. Mạch tương đương trong phổ tổng trở	57

STT	HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ	TRANG
22.	Hình 2.11. Tổng trở trên mặt phẳng phức	57
23.	Hình 2.12. Dải làm việc của các loại hiển vi điện tử và quang học	59
24.	Hình 3.1. Điện thế ăn mòn (E_{corr}) theo nồng độ DCS trong H_2SO_4 0,5M	61
25.	Hình 3.2. Đường phân cực tuyến tính dạng $\log i /E$ trong H_2SO_4 0,5 M (A) và axit có 0,1%; 0,2%; 2% DCS (S1A, S2A, S5A)	62
26.	Hình 3.3. Tương quan dòng ăn mòn và điện trở phân cực theo nồng độ DCS trong H_2SO_4 0,5 M	63
27.	Hình 3.4. Tương quan dòng ăn mòn J_{corr} và hiệu suất ức chế theo nồng độ DCS trong H_2SO_4 0,5M	64
28.	Hình 3.5. Phổ tổng trở Nyquist trong H_2SO_4 0,5 M (A), và axit có 0,2%; 0,5%; 5%; 10% DCS (S2A, S3A, S6A, S7A)	65
29.	Hình 3.6. Sơ đồ mạch điện tương đương của hệ thép/ axit/ DCS	67
30.	Hình 3.7. Biến thiên tổn hao khối lượng trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M (A) và axit có 0,5% DCS (S3A) theo thời gian	68
31.	Hình 3.8(a, b). Bề mặt mẫu thép trước và sau khi bị ăn mòn trong H_2SO_4 0,5M	68
32.	Hình 3.9(a, b). Bề mặt mẫu thép sau khi ngâm trong dung dịch S1A, S3A	69
33.	Hình 3.10(a, b). Bề mặt mẫu thép sau khi ngâm trong dung dịch S4A, S5A	69
34.	Hình 3.11. Bề mặt mẫu thép ở ranh giới ăn mòn	70
35.	Hình 3.12. Phổ hồng ngoại của dịch chiết sim, phân đoạn chiết D1 và D4	73
36.	Hình 3.13. Tổn hao khối lượng mẫu CT3 trong axit H_2SO_4 0,5 M khi có mặt các phân đoạn chiết ở nồng độ 0,5 %	75
37.	Hình 3.14. Biến thiên tốc độ ăn mòn trên khối lượng thép CT3 theo thời gian ngâm	76
38.	Hình 3.15. Điện thế ăn mòn theo thời gian với các hàm lượng D1	77

STT	HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ	TRANG
39.	Hình 3.16. Đường phân cực tuyến tính dạng $\log i /E$ theo nồng độ D1	78
40.	Hình 3.17. Tương quan dòng ăn mòn và điện trở phân cực theo nồng độ D1	79
41.	Hình 3.18. Phổ tổng trở Nyquist của thép theo nồng độ D1 tại nhiệt độ phòng	80
42.	Hình 3.19. Bề mặt mẫu thép khi có mặt D11A (a) và D12A (b)	81
43.	Hình 3.20. Bề mặt mẫu thép khi có mặt D13A (a) và D17A (b)	82
44.	Hình 3.21. Phổ hồng ngoại của dịch chiết sim và phenol tannin làm giàu	85
45.	Hình 3.22. Phổ hồng ngoại tham khảo của tannin và axit Tannic	86
46.	Hình 3.23. Điện thế ăn mòn theo thời gian với các hàm lượng tannin	87
47.	Hình 3.24. Đường cong phân cực $\log i /E$ của thép theo các hàm lượng tannin	88
48.	Hình 3.25. Phổ tổng trở Nyquist theo nồng độ tannin	90
49.	Hình 3.26. Sơ đồ mạch điện tương đương của hệ thép/ axit/ tannin	91
50.	Hình 3.27. Áp dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir	92
51.	Hình 3.28. Biến thiên R_{ct} và C_{dl} theo nồng độ ức chế	94
52.	Hình 3.29. Áp dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho ức chế ăn mòn từ DCS tính theo R_{ct}	94
53.	Hình 3.30. Áp dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho dịch chiết sim tính theo C_{dl} thu được từ đo tổng trở	95
54.	Hình 3.31 (a, b). So sánh áp dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho dịch chiết sim tính theo J_{corr} , R_{ct} và C_{dl}	96
55.	Hình 3.32. Biến thiên của hiệu suất ức chế ăn mòn (%) theo điện thế phân cực, ở cả hai nhánh catot và anot	98
56.	Hình 3.33. Biến thiên của hiệu suất ức chế ăn mòn (%) theo nồng độ chất ức chế, ở các điện thế phân cực anot khác nhau (E_i , mV)	99

STT	HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ	TRANG
57.	Hình 3.34. Biến thiên của $\ln(w_t/w_0)$ theo thời gian, thử nghiệm trong axit H_2SO_4 0,5M chứa DCS 0,5%	100
58.	Hình 3.35. Biến thiên của $1/v$, v là tốc độ ăn mòn, theo thời gian, thử nghiệm trong axit H_2SO_4 0,5M chứa DCS 0,5%	101
59.	Hình 3.36. Biến thiên của $1/v$, v là tốc độ ăn mòn, theo thời gian, thử nghiệm trong axit H_2SO_4 0,5M có 0,5% các PDC khác nhau	102
60.	Hình 3.37 (a÷e). Hình ảnh các mẫu thép trước khi ngâm trong dung dịch tẩy gỉ	103
61.	Hình 3.38. Ảnh nền thép sau khi tẩy gỉ phóng đại 100 lần dưới kính hiển vi	104
62.	Hình 3.39. Giảm đồ XRD của bề mặt mẫu thép trước khi tẩy gỉ	105
63.	Hình 3.40. Giảm đồ XRD của bề mặt mẫu sau khi tẩy gỉ	105
64.	Hình 3.41. Điện thế ăn mòn (E_{corr}) của dịch chiết sim trong dung dịch HCl 1M	106
65.	Hình 3.42. Đường phân cực tuyến tính dạng $\log i /E$ của DCS trong HCl 1M	107
66.	Hình 3.43. Biến thiên i_{corr} và R_p theo nồng độ DCS	108
67.	Hình 3.44. Tương quan dòng ăn mòn và hiệu suất ức chế theo nồng độ DCS	109
68.	Hình 3.45. Phổ tổng trở Nyquist theo nồng độ DCS trong axit HCl 1M	110
69.	Hình 3.46. Sơ đồ mạch điện tương đương của hệ thép/axit HCl 1M	110
70.	Hình 3.47. Biến thiên R_{ct} và C_{dl} theo nồng độ DCS trong HCl 1M	112
71.	Hình 3.48. Mô hình Langmuir tính theo R_{ct} trong HCl 1M	112
72.	Hình 3.49. Mô hình Langmuir, dung dịch HCl 1M, tính theo C_{dl}	113
73.	Hình 3.50. Mô hình Langmuir, dung dịch HCl 1M, so sánh kết quả tính theo R_{ct} và theo C_{ct}	113

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

STT	Ký hiệu	Thuật ngữ tiếng Anh	Diễn giải
1.	AMKL		Ăn mòn kim loại
2.	CE	Counter electrode	Điện cực đối
3.	CV	Cyclic voltametry	quét thế vòng
4.	DCS	Rose myrtle water extract	Dịch chiết sim
5.	E_{corr}	Open circuit potential	Điện thế ăn mòn
6.	EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán sắc năng lượng tia X
7.	EIS	Electrochemical impedance spectroscopy	Phổ tổng trở điện hóa
8.	E_p	Passive potential	Điện thế thụ động
9.	$E_{\text{rev,oxh}}$		Điện thế thuận nghịch
10.	FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy	Quang phổ hồng ngoại
11.	H_{jcorr}	Inhibition efficiency by corrosion current density	Hiệu suất ức chế theo mật độ dòng ăn mòn
12.	H_{Rct}	Inhibition efficiency by charge-transfer resistance	Hiệu suất ức chế theo điện trở chuyển điện tích
13.	H_{Rp}	Inhibition efficiency by polarization resistance	Hiệu suất ức chế theo điện trở phân cực
14.	I_{corr}	Corrosion current	Dòng ăn mòn (A)
15.	J_{corr}	Corrosion current density	Mật độ dòng ăn mòn (A/cm ²)
16.	LC	Liquid Chromatography	Sắc ký cột chậm
17.	LPR	Linear polarization resistance	Phương pháp đo phân cực tuyến tính
18.	PDP	Potentiodynamic polarization	Phân cực thế động
19.	RE	Reference electrode	Điện cực so sánh
20.	R_p	Polarization resistance	Điện trở phân cực

21.	SEM	Scanning electron microscope	Hiển vi điện tử quét
22.	TLC	Thin layer chromatography	Sắc ký lớp mỏng
23.	TPC	Total phenolic content	Tổng polyphenol
24.	UCAM	Corrosion inhibitor	Ức chế ăn mòn
25.	UV-VIS	UV-VIS Spectroscopy	Quang phổ tử ngoại khả kiến
26.	WE	Working electrode	Điện cực làm việc
27.	XRD	X-Ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X
28.	ZCP	zero-charge potential	Điện thế điểm không tích điện
29.	θ	Surface coverage	Độ che phủ bề mặt

MỞ ĐẦU

Hiện nay trên thế giới cũng như ở Việt Nam, dung dịch tẩy gỉ và chất ức chế ăn mòn thường sử dụng hóa chất, chất hữu cơ có nguồn gốc tổng hợp, kém thân thiện với môi trường. Các hợp chất nitrit, cromat, hợp chất hữu cơ có chứa vòng thơm và các nguyên tố dị vòng là các chất ức chế truyền thống có hiệu quả ức chế ăn mòn cao nhưng vì một số nhược điểm như gây ung thư, gây ô nhiễm môi trường nên ứng dụng các chất ức chế ăn mòn này vào thực tế bị hạn chế. Khác với các đặc điểm nêu trên, chất ức chế ăn mòn từ thực vật có nguồn gốc tự nhiên, nguồn gốc hữu cơ, có khả năng tự phân hủy hoặc giải phóng vào môi trường mà không hoặc ít gây ô nhiễm được gọi là chất ức chế ăn mòn “xanh” thường sẵn có, phương pháp chế tạo đơn giản, giá thành không cao, an toàn [1]. Vì vậy, các nghiên cứu về ức chế ăn mòn gần đây có xu hướng tập trung vào chất ức chế xanh, chất ức chế có nguồn gốc thiên nhiên, dịch chiết thực vật thân thiện với môi trường thay thế các chất ức chế độc hại.

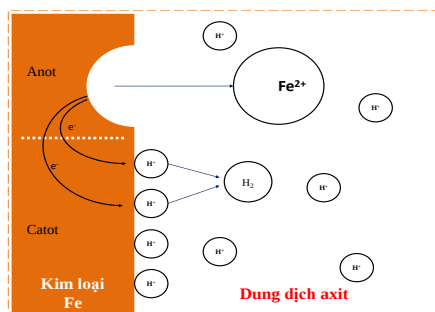
Khá nhiều kết quả nghiên cứu chất ức chế xanh ở Việt Nam và trên thế giới đã được nghiên cứu. Nhiều nhóm nghiên cứu đã thực hiện các thí nghiệm khảo sát, đánh giá nhằm ứng dụng các thành phần tự nhiên có trong cây đước, sù vẹt, thuốc lá, phụ phẩm chè xanh v.v... làm chất ức chế ăn mòn kim loại [2-8]. Cây sim (*Rhodomyrtus tomentosa* (Aiton) Hassk.) là một loài thực vật hoang dã dễ sinh trưởng, phát triển và mọc tự nhiên ở nhiều nơi khắp đất nước Việt Nam. Bên cạnh đó, cây sim có đặc điểm thực vật và chứa một số hợp chất tự nhiên có tiềm năng ứng dụng cho lĩnh vực ăn mòn và bảo vệ kim loại nên đã được lựa chọn là đối tượng nghiên cứu với đề tài **“Nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết lá Sim (*Rhodomyrtus tomentosa* (Ait.) Hassk.) định hướng ứng dụng cho tẩy gỉ công nghiệp”**, nhằm góp phần khảo sát, đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết sim.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1 Ăn mòn kim loại trong môi trường axit

Ăn mòn kim loại (AMKL) là quá trình tự phá hủy của các kim loại dưới tác động của các tác nhân có trong môi trường xung quanh dẫn đến sự thay đổi những tính chất hóa lý của kim loại. Những tác nhân này có thể là nước, axit, kiềm hoặc các tác nhân khác có trong đất, nước, không khí hay bất kỳ tác nhân nào khác gây nên hiện tượng ăn mòn [9].

Nếu xem hiện tượng AMKL 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 oxy 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 dòng điện [10]. Khi đó, bề mặt kim loại xuất hiện các khu vực anot (vùng hoạt hóa) và catot, trong đó, kim loại bị hoà tan ở vùng anot, điện tử sinh ra chuyển tới vùng catot, kèm theo phản ứng giải phóng H_2 hoặc tiêu thụ O_2 , đồng thời sinh ra dòng điện tạo thành một pin điện khép kín (Hình 1.1).



Hình 1.1. Quá trình ăn mòn diễn ra trên bề mặt kim loại

1.1.1 Phản ứng ăn mòn trong môi trường axit

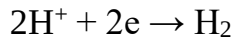
Trong môi trường axit, phản ứng ăn mòn kim loại là quá trình ăn mòn điện hóa, là sự ăn mòn kim loại trong môi trường điện ly, xảy ra do quá trình trao đổi điện tử giữa chất oxy hóa (H^+) và chất khử (kim loại).

- Phản ứng anot: Ở anot, kim loại bị ăn mòn hay bị hòa tan (quá trình oxy hoá):

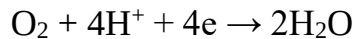


- Phản ứng catot: Catot là nơi xảy ra sự tiêu thụ electron (quá trình khử) bởi các tác nhân oxy hóa có trong môi trường. Trong dung dịch nước, chất oxy hóa thường là H^+ hoặc O_2 .

- Môi trường không chứa oxy, H^+ nhận electron sinh ra H_2 :



- Môi trường có chứa oxy, oxy bị khử theo phản ứng:



1.1.2 Tốc độ ăn mòn

Tốc độ ăn mòn, cơ chế ăn mòn phụ thuộc vào bản chất của kim loại, độ bền nhiệt động của kim loại với môi trường ăn mòn và bản chất của môi trường axit. Tốc độ ăn mòn được tính dựa trên hai cách như sau:

- *Độ hụt khối của mẫu trên một đơn vị diện tích theo thời gian [11]*

$$v = \Delta m / S \cdot \tau \quad (1.1)$$

$$v = \Delta m / S \cdot \tau = (A/n \cdot F) \cdot (I \cdot \tau / S \cdot \tau) = (A/n \cdot F) \cdot i_{\text{corr}} \quad (1.2)$$

Trong đó:

- v : tốc độ ăn mòn theo tổn hao khối lượng mẫu [g/m^2h]
- A : Nguyên tử (phân tử) lượng của kim loại
- F : hằng số Faraday
- Δm : độ hụt khối lượng (g)
- S : tiết diện bề mặt mẫu (m^2)
- n : số điện tử trao đổi
- I : cường độ dòng điện (A) ($I = i_{\text{corr}} \cdot S$)
- i_{corr} : mật độ dòng điện (A/m^2)
- τ : Thời gian ăn mòn (h)
- *Độ sâu ăn mòn theo thời gian hay bề dày lớp sản phẩm ăn mòn theo thời gian [11]*

$$v_{\text{cor}} = \sigma / \tau \quad (1.3)$$

$$v_{\text{cor}} = \sigma / \tau = K/d = \Delta m / dS \cdot \tau = A/nFd i_{\text{corr}} \quad (1.4)$$

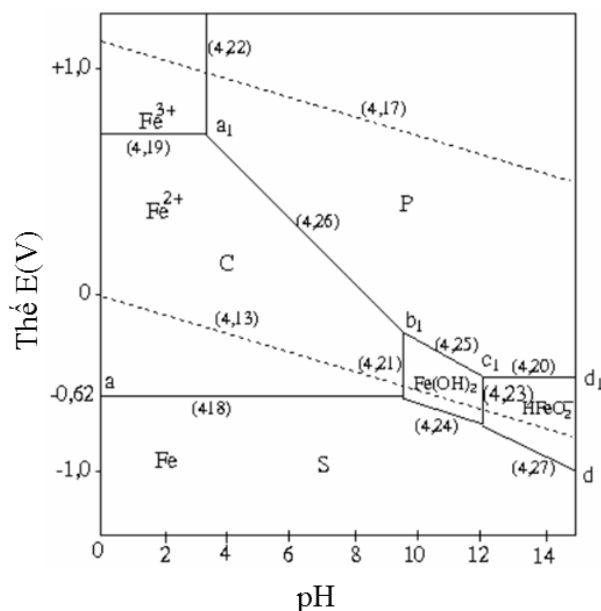
Trong đó:

- v_{cor} : Tốc độ ăn mòn theo độ sâu ăn mòn (mm/năm)
- σ : chiều sâu lớp ăn mòn (mm)
- τ : Thời gian ăn mòn (năm)

1.1.3 Các yếu tố ảnh hưởng chính tới AMKL trong môi trường axit

a) Ảnh hưởng của thế điện cực

Để đánh giá độ bền nhiệt động học của các điện cực trong dung dịch nước người ta dùng giản đồ thế - pH của Pourbaix được thể hiện tại hình 1.2. Giản đồ thế điện cực - pH trình bày sự phụ thuộc của giá trị thế điện cực vào giá trị pH của môi trường phản ứng [12].



Hình 1.2. Giản đồ Pourbaix của sắt trong môi trường nước

Trên giản đồ Pourbaix, vùng S được gọi là vùng sắt không bị ăn mòn, trong vùng C sắt bị ăn mòn, vùng P sắt bị thụ động. Giản đồ thế - pH của hệ Fe - H_2O cho phép:

- Dự đoán khả năng bị ăn mòn và không bị ăn mòn của sắt trong môi trường nước.
- Rút ra nguyên tắc của phương pháp điện hoá bảo vệ chống ăn mòn sắt trong môi trường nước và cụ thể là:

+ Dịch chuyển thế điện cực sắt (thép) trong môi trường nước về phía âm hơn so với thế ăn mòn của sắt thì sắt đi vào vùng an toàn không bị ăn mòn. Đó chính là nguyên tắc bảo vệ catot chống ăn mòn kim loại (bằng cách phân cực catot bằng dòng ngoài, hoặc dùng anot hi sinh).

+ Dịch chuyển thế điện cực của sắt (thép) trong môi trường nước về phía dương so với thế ăn mòn (phân cực anot) sẽ làm cho kim loại bị thụ động - gọi là bảo vệ anot.

+ Điều chỉnh tăng pH của môi trường ăn mòn đưa kim loại thép vào vùng thụ động làm giảm tốc độ ăn mòn kim loại

b) Ảnh hưởng của sản phẩm ăn mòn

Bản chất vật lý của các sản phẩm ăn mòn ảnh hưởng mạnh đến tốc độ ăn mòn. Có ba loại:

- Ion hòa tan.
- Lớp màng không sát chặt.
- Lớp màng sát chặt.

Sự ăn mòn kim loại trong môi trường axit thường tạo các cation hydrat hóa hoặc ở dạng phức trong dung dịch. Các ion hòa tan sẽ khuếch tán dễ dàng từ bề mặt kim loại vào trong lòng dung dịch tuy nhiên sự có mặt các ion này nói chung ít ảnh hưởng đến tốc độ ăn mòn.

c) Ảnh hưởng của thành phần dung dịch

Các ion có mặt trong dung dịch ảnh hưởng khá lớn tới quá trình ăn mòn. Thành phần gây ảnh hưởng tới quá trình có thể được chia làm hai loại: chất xâm thực và chất ức chế ăn mòn.

- Ion xâm thực sẽ tham gia vào quá trình phá hủy trạng thái thụ động của kim loại hoặc ngăn cản sự hình thành trạng thái này. Trong dung dịch có tồn tại các ion halogen Cl^- , Br^- , I^- sẽ xảy ra hiện tượng phá hủy màng oxit hoặc hấp phụ lên bề mặt kim loại đẩy các oxit ra lớp ngoài; tạo phức với các ion kim loại làm giảm hoạt độ ion kim loại ở sát bề mặt, phân cực anot giảm. Trong dung dịch có tồn tại các ion kim loại có hóa trị thay đổi như Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ , Cu^{2+} sẽ xảy ra hiện

tượng tham gia quá trình nhận điện tử ở catot tạo các ion hóa trị thấp, các ion này tiếp tục phản ứng với oxy, do độ tan của ion kim loại lớn hơn oxy nên sẽ làm tăng nhanh đáng kể quá trình catot.

- Chất ức chế ăn mòn: các anion có thể thụ động hóa kim loại, làm chậm quá trình anot như CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^{2-} , NO_3^- được gọi là ức chế ăn mòn. Sự có mặt của các anion này trong dung dịch có khả năng làm chậm quá trình ăn mòn thép [13].

d) Ảnh hưởng của pH và nồng độ axit

Tốc độ ăn mòn của kim loại được nhận thấy bị phụ thuộc phức tạp vào pH hay phụ thuộc nồng độ ion H^+ theo phương trình:

$$v = k [\text{C}_{\text{H}^+}]^n \quad (1.5)$$

Trong đó:

- v là tốc độ ăn mòn;
- k là hằng số tốc độ;
- C_{H^+} là nồng độ ion H^+ ;
- n là số mũ và giá trị của n phụ thuộc và nồng độ ion hydro.

Sự phụ thuộc của tốc độ ăn mòn kim loại vào nồng độ của ion H^+ không khái quát cho tất cả các trường hợp và luôn đi liền với một số yếu tố gây ảnh hưởng khác. Tốc độ ăn mòn sắt hoặc thép cacbon trong axit biểu hiện theo quan hệ phụ thuộc phức tạp vào pH.

Ở pH thấp, quá trình ăn mòn không chỉ phụ thuộc vào nồng độ ion hydro mà còn phụ thuộc vào các tác nhân khác như các ion được giải phóng sau quá trình ăn mòn. Các quá trình khuếch tán, chuyển khối đóng vai trò quan trọng ảnh hưởng tới tốc độ hòa tan kim loại, do vậy tốc độ ăn mòn kim loại tăng trong các chất lỏng có dòng chảy. Khi đánh giá cơ chế ăn mòn, phải xét đến tất cả thành phần của dung dịch.

Ví dụ, tốc độ ăn mòn của sắt trong axit H_2SO_4 giữa độ pH nhỏ hơn 0 và khoảng 4 có xu hướng bị giới hạn bởi sự khuếch tán của nồng độ bão hòa FeSO_4 .

Tốc độ hòa tan kim loại rất cao nên tốc độ ăn mòn bằng với tốc độ chuyển khối của sắt từ màng bão hòa FeSO_4 ở bề mặt kim loại.

Trong axit HCl , quá trình ăn mòn sắt theo một cơ chế khác, tốc độ ăn mòn diễn ra nhanh ở tất cả các nồng độ axit có pH nhỏ hơn 3. Các ion clorua tham gia vào quá trình và đẩy nhanh tốc độ ăn mòn. Tốc độ ăn mòn tăng với sự tăng nồng độ H^+ (pH giảm) theo phương trình (1.5). Trong axit HCl , ion hydro trực tiếp ảnh hưởng đến động học phản ứng, trong đó, quá trình chuyển khối không tạo ảnh hưởng chính đến sự ăn mòn.

Ăn mòn sắt trong dung dịch axit H_3PO_4 theo cơ chế tương tự như trong H_2SO_4 nhưng với một thay đổi tinh tế. Không có màng thụ động tồn tại trên bề mặt sắt trong dung dịch axit này. Tuy nhiên, tốc độ ăn mòn kim loại trong khoảng pH $0,75 \div 4$ dường như không phụ thuộc vào nồng độ ion photphat ở một pH không đổi.

Như vậy, ảnh hưởng của pH đến sự ăn mòn của thép carbon ở khoảng pH thấp là quá trình phức tạp gây ra bởi nhiều yếu tố. Bên cạnh đó, ảnh hưởng của pH đến sự ăn mòn kim loại trong axit này không giống trong axit khác và rất ít thông tin có sẵn về tác dụng của hỗn hợp axit đến ăn mòn.

Chẳng hạn như, sự ăn mòn của các hợp kim Austenit trong axit HCl khác xa so với trong axit H_2SO_4 , ngay cả ở cùng nồng độ ion hydro hay cùng pH. Sự thay đổi từ anion sulfat sang anion clorua có xu hướng bất lợi, bởi các ion clorua sẽ làm tăng khả năng ăn mòn cục bộ, ví dụ: ăn mòn khe, ăn mòn lỗ và ăn mòn do ứng suất (SCC). Kim loại và hợp kim khác nhau chịu ảnh hưởng bởi pH vùng axit theo nhiều cách khác nhau. Một số kim loại cho thấy sự phụ thuộc mạnh của ăn mòn vào pH. Ví dụ: với nhôm, tốc độ ăn mòn tăng theo cấp số nhân khi giảm pH trong vùng axit. Trong thực tế, tốc độ ăn mòn nhôm có xu hướng đạt cực tiểu ở độ pH $7 \div 9$ [13].

Ảnh hưởng tương tự của sự giảm tỷ lệ ăn mòn với sự tăng pH trong khoảng pH < 4 cũng được ghi nhận với kẽm trong axit HCl và chì trong axit HNO_3 . Điều

này có giá trị với loại kim loại hoặc hợp kim có oxit hòa tan trong axit, như kẽm, nhôm, chì, thiếc và đồng.

e) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ thúc đẩy tất cả các quá trình trong ăn mòn điện hóa và hóa học. Trong môi trường axit, quá trình catot là sự khử phân cực của hydro thì tốc độ AMKL tăng lên theo nhiệt độ vì quá thế hydro giảm.

Nếu tốc độ ăn mòn được quyết định hoàn toàn bởi quá trình oxy hóa kim loại, thì tốc độ ăn mòn phụ thuộc nhiệt độ theo cấp số nhân, tức theo phương trình Arrhenius [13]:

$$v = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (1.6)$$

- Trong đó:
- v là tốc độ ăn mòn thép ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$);
 - E_a là năng lượng hoạt hóa của quá trình ăn mòn thép (kJ/mol);
 - R là hằng số khí ($8,3143 \text{ J}/\text{mol} \cdot \text{K}$);
 - T là nhiệt độ của dung dịch (K);
 - A là hệ số.

1.2 Chất ức chế ăn mòn kim loại trong môi trường axit

1.2.1 Chất ức chế ăn mòn

1.2.1.1 Khái niệm

Chất ức chế ăn mòn là một chất hóa học mà khi thêm vào môi trường với một lượng nhỏ sẽ làm giảm thiểu hoặc ngăn ngừa sự ăn mòn. Chất ức chế ăn mòn thường được dùng để bảo vệ tạm thời kim loại khỏi ăn mòn trong quá trình tồn trữ, vận chuyển hoặc bảo vệ cục bộ (ví dụ khi chất ức chế được dùng để ngăn ngừa ăn mòn do sự tích tụ nước biển (pha gây ăn mòn) trong dầu mỡ (pha không gây ăn mòn) [14].

Các chất ức chế ăn mòn thường được so sánh trên cơ sở của hiệu quả bảo vệ, đó là phần trăm giảm tốc độ ăn mòn khi có mặt chất ức chế so với khi không có chất ức chế. Hiệu quả bảo vệ Z tính theo:

$$Z = \frac{i_{\text{corr}} - i'_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}} \times 100 = \frac{v_{\text{corr}} - v'_{\text{corr}}}{v_{\text{corr}}} \times 100 \quad (1.7)$$

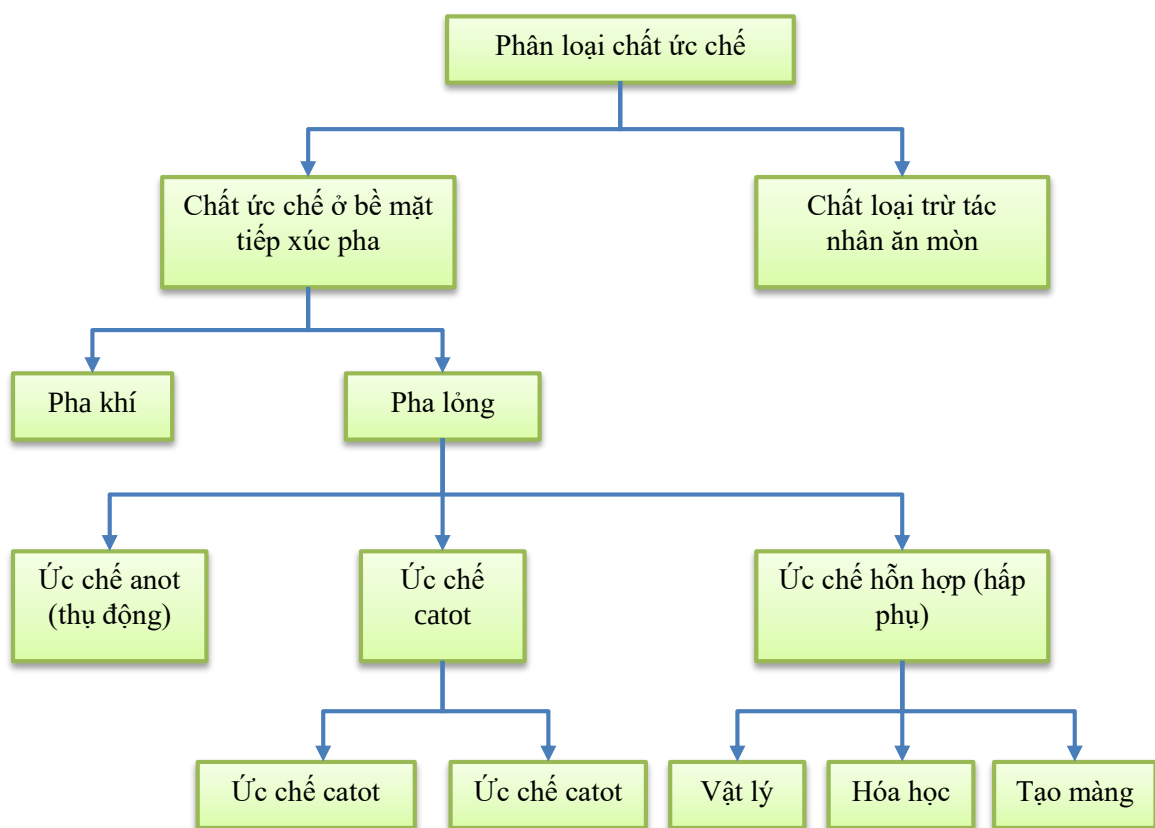
Trong đó:

$i_{\text{corr}}, v_{\text{corr}}$ – mật độ dòng ăn mòn và tốc độ ăn mòn khi không có chất ức chế

$i'_{\text{corr}}, v'_{\text{corr}}$ – mật độ dòng ăn mòn và tốc độ ăn mòn khi có chất ức chế

1.2.1.2 Phân loại

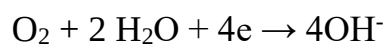
Chất ức chế có thể được chia thành hai nhóm là chất loại trừ tác nhân ăn mòn và chất ức chế ở bề mặt tiếp xúc pha như hình 1.3 dưới đây [11].



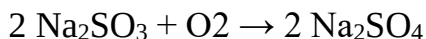
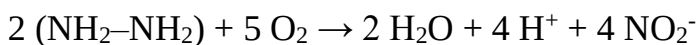
Hình 1.3. Sơ đồ phân loại chất ức chế

a) Chất loại trừ tác nhân ăn mòn

Ăn mòn có thể được khống chế bằng cách loại trừ tác nhân gây ăn mòn. Trong dung dịch trung tính hoặc kiềm, tác nhân gây ăn mòn thường gặp là oxy hòa tan.



Khi đó tốc độ ăn mòn có thể được khống chế bằng cách dùng các chất làm giảm nồng độ oxy như hydrazin, Na_2SO_3 , SO_2 theo phản ứng:



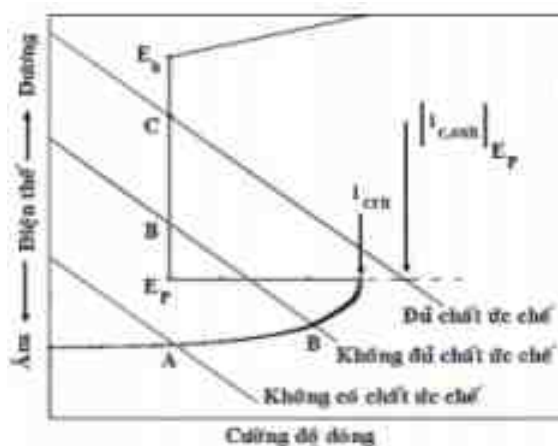
b) Chất ức chế ở bề mặt tiếp xúc pha

Chất ức chế ở bề mặt tiếp xúc pha sẽ khống chế ăn mòn bằng cách tạo thành một lớp màng ngăn cách ở bề mặt tiếp xúc pha kim loại/môi trường.

• **Chất ức chế trong pha lỏng:** được phân thành chất ức chế anot, chất ức chế catot hoặc chất ức chế hỗn hợp tùy thuộc vào việc chúng ức chế các phản ứng điện hóa ở anot, catot hay cả hai.

- **Chất ức chế anot:** thường được sử dụng trong các dung dịch gần trung tính, khi đó có tạo thành các sản phẩm ăn mòn ít tan như oxit, hydroxit hoặc muối. Chất ức chế sẽ tạo thành hoặc thúc đẩy sự tạo thành một lớp màng thụ động ức chế phản ứng anot hòa tan kim loại nên chất ức chế anot còn được gọi là chất ức chế thụ động.

Chất ức chế anot có tính oxy hóa như cromat (CrO_4^{2-}), nitrit (NO_2^-), nitrat (NO_3^-) thụ động bề mặt thép khi không có mặt oxy và chất không oxy hóa như natri benzoat, polyphosphat, natri cinamat, tungstenat, molybdat, cần phải có mặt oxy để thụ động thép.



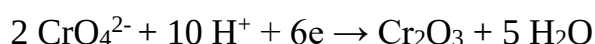
Hình 1.4. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc I và E khi có chất ức chế anot

Khi không có mặt chất ức chế, kim loại bị ăn mòn ở trạng thái hoạt động tương ứng với điểm A. Các chất oxy hóa có điện thế thuận nghịch $E_{\text{rev,oxh}} >$ điện thế thụ động E_P . Khi đó điện thế ăn mòn sẽ được xác định bằng phản ứng anot của kim loại và phản ứng khử của chất oxy hóa. Nếu tốc độ của phản ứng khử, $|i_{\text{c,oxh}}|$ ở E_P , lớn hơn tốc độ phản ứng anot, i_{crit} , thì kim loại sẽ bị thụ động (điểm C). Như vậy chất ức chế thụ động phải thỏa mãn hai điều kiện:

$$1, E_b > E_{\text{rev,oxh}} > E_P$$

$$2, |i_{\text{c,oxh}}| \text{ ở } E_P > i_{\text{crit}}$$

Cơ chế thụ động thép của cromat là do sự kết hợp của hấp phụ và tạo màng oxit trên bề mặt thép. Sự hấp phụ làm anot bị phân cực về điện thế đủ để tạo thành lớp $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rất mỏng có tính bảo vệ. Ngoài ra phản ứng khử cromat sẽ tạo Cr_2O_3 , do đó lớp oxit trên bề mặt thép là hỗn hợp của oxit sắt và oxit crom.



Khi lớp màng thụ động bị trầy xước hoặc hòa tan và nồng độ cromat không đủ để tái tạo lớp màng, thì khu vực anot có diện tích nhỏ hơn nhiều so với khu vực catot, dẫn đến thép bị ăn mòn lỗ. Cơ chế hoạt động của nitrit và nitrát cũng tương tự như cromat.

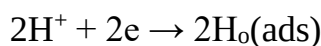
Các chất thụ động không oxy hóa chỉ gây ra thụ động khi có mặt oxy hòa tan trong dung dịch. Các chất này sẽ thúc đẩy sự hấp phụ của oxy trên anot dẫn đến sự phân cực về vùng thụ động. Các chất thụ động không oxy hóa cũng sẽ nguy hiểm nếu hàm lượng của chúng bị thiếu hụt vì oxy yêu cầu cho sự thụ động cũng là một tác nhân ăn mòn.

Các chất ức chế thụ động còn gọi là chất ức chế nguy hiểm vì nếu dùng với nồng độ không đủ, hoặc nồng độ giảm xuống dưới một giới hạn thì điện thế ăn mòn sẽ nằm ở vùng hoạt động, làm tăng tốc độ ăn mòn, hay ở vùng chuyển tiếp hoạt động – thụ động gây ra ăn mòn lỗ. Khả năng thụ động gây ra bởi chất ức chế sẽ giảm ở nhiệt độ cao, nồng độ muối cao, pH thấp và hàm lượng oxy hòa tan thấp.

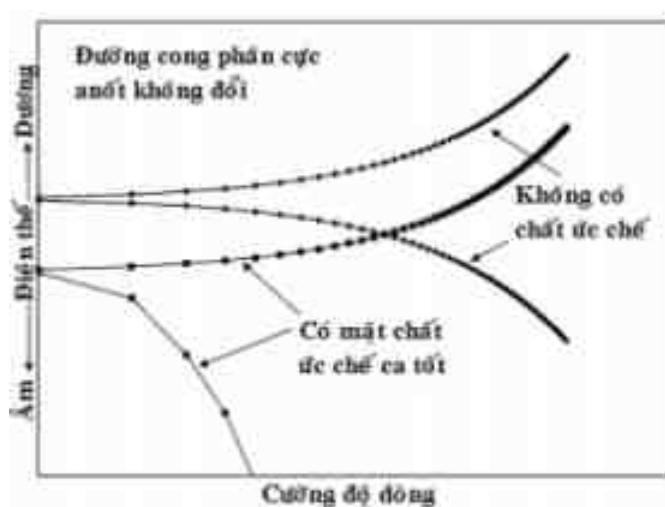
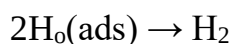
- *Chất ức chế catot*: không chế ăn mòn bằng cách giảm tốc độ phản ứng khử catot (đầu độc catot) hoặc kết tủa chọn lọc trên khu vực catot (kết tủa catot).

Khi có mặt chất ức chế catot thì độ dốc của đường cong phân cực anot không đổi nhưng độ dốc của đường cong phân cực catot sẽ thay đổi. Trong dung dịch axit, phản ứng khử catot $H^+ \rightarrow H_2$ xảy ra qua hai giai đoạn:

Ion hydro bị khử thành nguyên tử hydro hấp phụ lên bề mặt kim loại



Hai nguyên tử hydro kết hợp tạo phân tử hydro và bay khỏi bề mặt



Hình 1.5. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc I và E khi có chất ức chế catot

Trong dung dịch kiềm phản ứng catot là phản ứng khử oxy hòa tan. Các chất đầu độc catot, như sunphua S^{2-} , selenua Se^{2-} sẽ hấp phụ trên bề mặt kim loại trong khi những hợp chất của As (Asen), Bi (Bitmut) và Sb (Antimon) sẽ bị khử ở catot và tạo thành một lớp kim loại làm cho phản ứng phóng điện của hydro khó khăn hơn. Tốc độ phản ứng catot bị chậm lại, dẫn đến giảm tốc độ chung của quá trình ăn mòn.

Các chất đầu độc catot có thể gây ra giòn và phồng rộp kim loại do hydro hấp phụ vào trong thép. Khi chất ức chế làm giảm sự tái kết hợp các nguyên tử hydro thành phân tử khí hydro, các nguyên tử hydro sẽ khuếch tán vào trong thép nhiều hơn và gây ra hư hỏng thép.

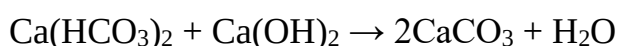
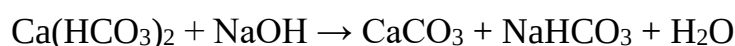
Trong các dung dịch kiềm hoặc gần trung tính thì các anion vô cơ như photphat, silicat, borat sẽ tạo lớp màng bảo vệ, ngăn cản sự khuếch tán của oxy đến bề mặt kim loại và do đó làm giảm tốc độ phản ứng khử catot.

Các chất kết tủa catot sẽ làm tăng độ kiềm ở phía catot và kết tủa các hợp chất không tan lên bề mặt kim loại. Các chất kết tủa catot thường được sử dụng nhiều nhất là CaCO_3 và $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

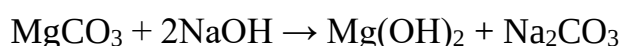
Nhiều loại nước tự nhiên và nước cấp sinh hoạt có chứa MgCO_3 và $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ là dạng tan khi CaCO_3 hòa tan trong nước theo phản ứng:



CaCO_3 có thể kết tủa trở lại tạo thành dạng huyền phù màu trắng sữa bằng cách tăng pH hoặc thêm ion canxi.



MgCO_3 cũng sẽ kết tủa tạo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ theo phản ứng:



Mục tiêu của việc xử lý nước theo cách ức chế này là tăng nồng độ kiềm dung dịch đến một pH đủ để kết tủa CaCO_3 . Nếu nồng độ kiềm vừa đủ, lớp tủa sẽ cứng và nhẵn như lớp vỏ trứng. Nếu nồng độ kiềm dư hơn, CaCO_3 sẽ tạo dạng kết tủa nhớt, xốp không có tính bảo vệ và có thể làm tăng tốc ăn mòn do tạo pin có nồng độ oxy khác nhau.

Khi lớp màng bảo vệ đã tạo thành, thì pH dung dịch phải được giữ ở mức cân bằng vì nếu pH lệch về phía axit thì màng bảo vệ sẽ bị hòa tan. Để xác định pH có ở điểm cân bằng hay không thì phải chuẩn độ pH ở trước và sau khi lắng dung dịch với một cục đá vôi. Nếu hai kết quả bằng nhau thì pH sẽ ở điểm cân bằng.

Một số chất ức chế catot khác sẽ tạo kết tủa không tan trên bề mặt kim loại khi pH ở phía catot tăng lên. Các phản ứng khử catot (khử ion hydro hay oxy hòa tan) làm tăng pH cục bộ ở vùng gần catot, do đó các ion như Ca^{2+} , Zn^{2+} hoặc Mg^{2+} sẽ kết tủa ở dạng oxit, hydroxit, cacbonat hình thành màng bảo vệ trên kim loại.

Ví dụ khi thêm ZnSO_4 vào nước trung tính sẽ gây ra phân cực catot do tạo kết tủa ở dạng Zn(OH)_2 trên khu vực catot. Nước tự nhiên (sông, hồ) có chứa các ion trên sẽ tự ức chế ăn mòn theo cơ chế này. Sự thiếu hụt nồng độ chất ức chế catot không gây ra ăn mòn cục bộ như đối với chất ức chế anot, tuy nhiên hiệu quả của chúng lại kém hơn.

- *Chất ức chế hỗn hợp*: Khoảng 80% các chất ức chế, là các hợp chất hữu cơ, không thể xếp vào loại ức chế anot hay catot và được gọi chung là chất ức chế hỗn hợp. Tính hiệu quả của các chất ức chế hữu cơ có liên quan đến mức độ hấp phụ và bao phủ bề mặt kim loại của chúng. Mức độ hấp phụ lại phụ thuộc vào cấu trúc của chất ức chế, diện tích bề mặt của kim loại và loại dung dịch ăn mòn.

Hấp phụ là kết quả của sự tương tác tĩnh điện giữa các điện tích trên bề mặt kim loại và các ion mang điện trong phân tử chất ức chế. Điện thế mà tại đó không có điện tích trên bề mặt kim loại gọi là điện thế điểm không tích điện (zero-charge potential, ZCP).

Bảng 1.1. ZCP của một số kim loại

Kim loại	ZCP, mV (SHE)	Kim loại	ZCP, mV (SHE)	Kim loại	ZCP, mV (SHE)
Ag	-440	Fe	-350	Pd	0
Al	-520	Ga	-690	Pt	+20
Au	+180	Hg	-190	Rh	-20
Bi	-390	In	-650	Sb	-140
Cd	-720	Ir	-40	Sn	-430
Co	-450	Nb	-790	Ta	-850
Cr	-450	Ni	-300	Ti	-1050
Cu	+90	Pb	-620	Zn	-630

Điện tích trên bề mặt kim loại trong một môi trường cho trước được xác định độ chênh lệch giữa điện thế ăn mòn E_{cor} và điện thế điểm không tích điện

ZCP. Nếu hiệu số $E_{\text{cor}} - ZCP < 0$ thì bề mặt kim loại tích điện âm và ưu tiên hấp phụ cation. Nếu $E_{\text{cor}} - ZCP > 0$ thì bề mặt kim loại tích điện dương và ưu tiên hấp phụ anion.

Điện tích của chất ức chế phụ thuộc vào sự có mặt của các điện tử liên kết lỏng lẻo, các cặp điện tử tự do, các đám mây điện tử π , các hệ vòng thơm và các nhóm chức chứa các nguyên tố nhóm V và VI của bảng phân loại tuần hoàn. Hầu hết các chất ức chế hữu cơ đều có chứa một nhóm chức xem như là một trung tâm phản ứng hoặc nhóm liên kết. Lực hấp phụ sẽ phụ thuộc vào điện tích của nhóm liên kết hơn là vào điện tích của các nguyên tố khác (N, S) có mặt trong nhóm chức. Cấu trúc phần còn lại của phân tử cũng sẽ ảnh hưởng đến mật độ điện tích của nhóm liên kết.

Các chất ức chế hỗn hợp sẽ bảo vệ kim loại theo ba cách: hấp phụ vật lý, hấp phụ hóa học và tạo màng. Hấp phụ vật lý (hoặc hấp phụ tĩnh điện) là kết quả của sự tương tác tĩnh điện giữa chất ức chế và bề mặt kim loại. Khi bề mặt kim loại tích điện dương thì sự hấp phụ của các chất ức chế tích điện âm (anion) sẽ thuận lợi hơn.

Các phân tử tích điện dương khi kết hợp với một chất trung gian mang điện tích âm cũng có thể ức chế bề mặt kim loại tích điện dương. Các ion halogen trong dung dịch sẽ hấp phụ lên bề mặt kim loại tích điện dương, sau đó các cation hữu cơ sẽ hấp phụ tiếp lên các ion này. Ví dụ sự ăn mòn thép trong axit sunfuric có chứa các ion Cl^- bị ức chế bởi cation amoni bậc bốn tuân theo cơ chế này.

Các chất ức chế hấp phụ vật lý cho hiệu quả rất nhanh, nhưng chúng cũng dễ bị lấy đi khỏi bề mặt. Tăng nhiệt độ thường thúc đẩy sự giải hấp phụ các phân tử ức chế hấp phụ vật lý.

Sự ức chế hiệu quả nhất là hấp phụ hóa học trong đó có sự chia sẻ điện tích hoặc truyền điện tích dẫn đến tạo liên kết giữa phân tử chất ức chế và bề mặt kim loại. Hấp phụ hóa học thường xảy ra chậm hơn hấp phụ vật lý. Khi nhiệt độ tăng, khả năng hấp phụ và ức chế đều tăng.

Các phân tử chất ức chế hấp phụ có thể tham gia vào các phản ứng ở bề mặt tạo thành lớp màng polyme. Khả năng bảo vệ tăng lên đáng kể khi lớp màng phát triển từ lớp màng hai chiều lên ba chiều không gian với bề dày có thể đạt đến vài trăm angstrom. Sự ức chế chỉ hiệu quả khi lớp màng bám dính, không tan, và ngăn chặn được sự xâm nhập của môi trường vào kim loại. Lớp màng bảo vệ có thể là không dẫn điện (còn gọi là chất ức chế điện trở vì làm tăng điện trở của hệ nên sẽ ức chế quá trình) hoặc dẫn điện (màng tự hàn gắn vết nứt).

• **Chất ức chế trong pha khí:** các chất ức chế trong pha hơi là các chất lưu thông trong một hệ kín đến các vị trí ăn mòn bằng cách bay hơi từ một nguồn nào đó. Các hợp chất này ức chế ăn mòn do tạo ra môi trường kiềm.

Trong nồi hơi, các hợp chất kiềm dễ bay hơi như morpholin hoặc etylendiamin sẽ lưu thông cùng với hơi nước để ngăn ngừa ăn mòn trong các ống ngưng tụ bằng cách trung hòa CO_2 có tính axit. Trong các không gian hơi kín, như các khoang tàu, các chất rắn dễ bay hơi thường dùng là muối nitrit, cacbonat, benzoat của dicyclohexylamin, cyclohexylamin và hexamethylenimin. Cơ chế ức chế của các hợp chất này thì chưa được biết rõ, nhưng các thành phần hữu cơ của phân tử chủ yếu để làm tăng tính dễ bay hơi.

Khi tiếp xúc với bề mặt kim loại, hơi của chất ức chế sẽ ngưng tụ, bị thủy phân do ẩm trong môi trường và giải phóng các ion nitrit, benzoat hoặc bicacbonat. Do có mặt oxy dư, ion nitrit và benzoat có khả năng thụ động thép như trong dung dịch lỏng.

Các chất ức chế trong pha hơi cần phải tạo hiệu quả ức chế nhanh chóng và có ảnh hưởng kéo dài. Do đó chúng phải có độ bay hơi cao để bảo hòa tất cả không gian hơi càng nhanh càng tốt, tuy nhiên nếu độ bay hơi quá cao thì chúng dễ bị tổn thất nhanh chóng qua các kẽ hở của thiết bị. Áp suất hơi tối ưu của các chất này là áp suất vừa đủ để duy trì nồng độ chất ức chế trên tất cả bề mặt kim loại.

Bảng 1.2. Tính chất một số chất ức chế trong pha hơi

STT	Hợp chất	Áp suất hơi, mm Hg ở 25°C	Ghi chú
1	Dicyclohexylaminnitrit	0,0002	Bảo vệ thép, Al, vật mạ thiếc. Tăng tốc độ ăn mòn Zn, Mg, Cd, Pb và Cu. Làm mất màu chất dẻo.
2	Cyclohexylamincacbonat	0,4	Bảo vệ thép, Al, kim loại hàn, Sn và Zn. Không ảnh hưởng đến Cd. Tăng tốc độ ăn mòn của Cu, đồng thau và Mg.

1.2.1.3 Cơ chế hoạt động của chất ức chế ăn mòn [15]

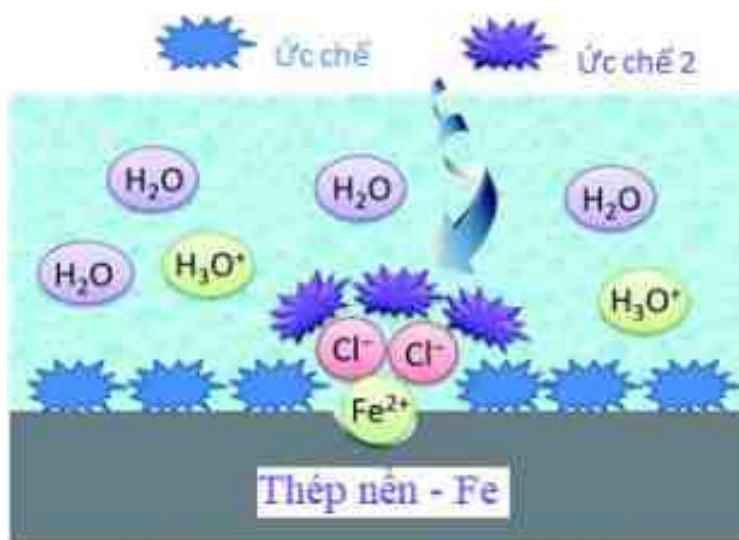
Để đánh giá cơ chế hấp phụ là vật lý hay hóa học, có nhiều các quá trình khác nhau với các thông số khác nhau được xét đến như năng lượng hoạt hóa, các phương trình Arrhenius, pH, sự không đồng nhất của bề mặt, các mô hình hấp phụ (Langmuir, Temkin, Fumkin, Frendlich,...), entanpi và một thông số được xét đến nhiều như năng lượng tự do hấp phụ ΔG_{hp} . Nếu ΔG_{hp} ít âm hơn -20kJ/mol thì chất hấp phụ đã hấp phụ vật lý, trong khi nếu giá trị này âm hơn -40kJ/mol chỉ ra chất hấp phụ đã hấp phụ hóa học. Nếu ΔG_{hp} nằm trong khoảng từ -20 ÷ -40kJ/mol chất hấp phụ có thể hấp phụ vật lý và hóa học lên bề mặt hấp phụ. Tùy theo bản chất quá trình gây ức chế ăn mòn kim loại mà cơ chế hoạt động của chất ức chế thường được chia hai loại.

a) Tác động hấp phụ của chất ức chế trên bề mặt kim loại

Hấp phụ là quá trình tích lũy chất bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ. Tùy theo bản chất liên kết giữa chất bị hấp phụ (CBHP) và chất hấp phụ (CHP) mà người ta chia ra hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học. Hấp phụ vật lý là quá trình hấp phụ mà bản chất liên kết giữa CHB và CBHP là lực vật lý, chủ yếu mang bản

chất tĩnh điện giữa hai điện cực trái dấu hút nhau, lực liên kết yếu, mang tính thuận nghịch và giảm khi nhiệt độ tăng; năng lượng tự do quá trình hấp phụ thường nhỏ ($|\Delta G_0| \leq 20\text{kJ/mol}$); sự hấp phụ có thể là đơn lớp hoặc đa lớp. Hấp phụ hóa học là quá trình hấp phụ mà giữa CHP và CBHP có xu hướng hình thành liên kết hóa học, do đó không có tính thuận nghịch, thường tăng khi nhiệt độ tăng, năng lượng tự do quá trình hấp phụ thường lớn, ($|\Delta G_0| \geq 40\text{kJ/mol}$); sự hấp phụ thường là đơn lớp.

Trong ức chế ăn mòn, lượng chất ức chế hấp phụ lên bề mặt kim loại thường không lớn do chất ức chế chỉ sử dụng với lượng nhỏ. Do đó, khi hấp phụ lên trên bề mặt kim loại, giữa chất ức chế và kim loại phải tạo được liên kết bền, sao cho chất ức chế tạo thành một lớp đơn phân tử trên bề mặt kim loại cần bảo vệ. Trong một số trường hợp có thể tạo thành lớp kép. Lớp chất ức chế được hấp phụ này che phủ bề mặt, cản trở sự tấn công của tác nhân ăn mòn và/hoặc cản trở quá trình khuếch tán sản phẩm ăn mòn (ion kim loại) ra khỏi bề mặt kim loại dẫn tới giảm hòa tan kim loại và không tham gia vào các phản ứng hóa học của quá trình ăn mòn, không làm thay đổi cơ chế quá trình ăn mòn. Các phân tử ức chế hấp phụ hoá học không thuận nghịch có hiệu quả ức chế thường cao hơn so với hấp phụ vật lí.



Hình 1.6. Mô hình quá trình hấp phụ [16]

b) *Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ*

Có nhiều mô hình hấp phụ đẳng nhiệt (Adsorption Isotherm viết tắt là AI) được nghiên cứu áp dụng trong quá trình khảo sát đặc tính, cơ chế của các chất ức chế ăn mòn. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt hấp phụ thường được sử dụng để nghiên cứu ức chế ăn mòn kim loại thể hiện tại bảng 1.3 dưới đây [17]:

Bảng 1.3. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ nghiên cứu ức chế ăn mòn [18-21]

STT	Tên mô hình	Công thức	Đồ thị kiểm chứng
1	Langmuir	$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \beta C$	$\frac{\theta}{(1-\theta)}$ theo $\log C$
2	Frumkin	$\frac{\theta}{(1-\theta)} e^{f\theta} = \beta C$	θ theo $\log C$
3	Bockris–Swinkels	$\frac{\theta}{(1-\theta)^n} [\theta + n(1-\theta)^{n-1} / n^n] = C e^{-\beta} / 55,4$	$\frac{\theta}{(1-\theta)}$ theo $\log C$
4	Tempkin	$\theta = (1/f) \ln KC$	θ theo $\log C$
5	Virial Parson	$\theta e^{2f\theta} = \beta C$	θ theo $\log(\theta/C)$

Trong đó:

- θ là độ che phủ bề mặt (%);
- $\beta = \Delta G / 2,303RT$; với ΔG là năng lượng tự do của hấp phụ, R là hằng số khí; T là nhiệt độ (K);
- C là nồng độ chất ức chế trong dung dịch;
- n là số phân tử nước được thay thế bằng phân tử chất ức chế;
- f là thông số tương tác chất ức chế ($f=0$ không có tương tác, $f>0 \sim$ hút, $f<0 \sim$ đẩy);
- K là hằng số.

Cả 5 mô hình trên đều xác lập mối tương quan độ che phủ bề mặt của hấp phụ θ với nồng độ trong dung dịch C . Có thể xây dựng đồ thị theo 3 dạng sau đây:

- Mô hình Langmuir và Bockris–Swinkels xây dựng đồ thị dạng 1 là $\frac{\theta}{(1-\theta)}$

theo $\log C$

- Mô hình Frumkin và Temkin xây dựng đồ thị dạng 2 đơn giản hơn là θ theo $\log C$

- Mô hình Virial Parson xây dựng đồ thị dạng 3 với biến số kép là θ theo $\log(\theta/C)$

Các mô hình trên được nghiên cứu áp dụng để nghiên cứu cơ chế hấp phụ của chất ức chế dựa trên độ phù hợp của các kết quả thực nghiệm khi áp dụng cho mỗi mô hình đẳng nhiệt hấp phụ theo Langmuir và Bockris–Swinkels, theo mô hình Frumkin và Temkin, hay theo mô hình dạng 3 Virial Parson [9]. Kết quả tương thích nhất sẽ mô tả được toàn bộ quá trình hấp phụ của chất ức chế tuân theo quy luật, cơ chế hấp phụ nào.

c) *Mô hình động học quá trình ức chế ăn mòn*

Mô hình động học quá trình ức chế ăn mòn thường được nghiên cứu song song với nghiên cứu hiệu quả và áp dụng ức chế, tương tự như quá trình nghiên cứu cơ chế ức chế ăn mòn. Mô hình phổ biến và đơn giản nhất là mô hình sử dụng qui luật tốc độ phản ứng

$$v = k[C_1]^{a_1}[C_2]^{a_2} \dots \quad (1.8)$$

trong đó: v là tốc độ phản ứng,
 k là hằng số tốc độ,
 C_i là nồng độ chất i , và
 a_i là số mũ.

Đây là mô hình tương tác trên cơ sở phương trình Arrhenius được xây dựng dựa theo tương quan giữa tốc độ phản ứng ăn mòn v và nồng độ của các chất tham gia phản ứng C_i . Trên thực tế quá trình ăn mòn kim loại nói chung và ức chế ăn mòn kim loại nói riêng là những quá trình phản ứng hóa học phức tạp, do đó các mô hình toán học hay thống kê thường được sử dụng [22].

Mô hình tương tác 3 biến độc lập được sử dụng [23]:

$$v = f(A, B, C) \quad (1.9)$$

trong đó A là nhiệt độ, B là ức chế, C là thời gian. Mô hình này đã chọn tương tác bậc 1 và bậc 2 của các biến độc lập chính [23-26]:

$$CR = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_4 AB + \beta_5 AC + \beta_6 BC + \beta_7 ABC, \quad (1.10)$$

trong đó β_i , với $i = 0, 1 \dots 7$) là các hệ số tương quan đến từng biến và đến tương tác giữa các biến. Phương trình của mô hình này được giải bằng thuật toán phân tích phương sai thông dụng (analysis of variance viết tắt là ANOVA).

Với giả thiết ăn mòn trong môi trường có ức chế là phản ứng bậc 1 [27, 28] sự phụ thuộc tổn hao khối lượng theo thời gian được mô tả bằng phương trình:

$$\ln \frac{w_f}{w_0} = -kt \quad (1.11)$$

trong đó w_f là khối lượng mẫu sau khi thực nghiệm và xử lý, w_0 là khối lượng mẫu ban đầu trước thử nghiệm. k là hằng số tốc độ, t là thời gian.

Lưu ý rằng với phản ứng bậc hai công thức sẽ là [27]:

$$\frac{1}{w_f} = \frac{1}{w_0} + k'.t$$

Theo tác giả Abeng [29] có thể viết lại (1.11) dưới dạng nồng độ:

$$\ln \frac{[Fe_f]}{[Fe_0]} = -kt \quad (1.12)$$

trong đó $[Fe_f]$ là nồng độ mol/L của mẫu sau khi thử nghiệm, $[Fe_0]$ là nồng độ mol/L của mẫu ban đầu trước thử nghiệm.

Về thực chất hai công thức trên là tương đương nhau, do có thể chuyển đổi trực tiếp từ khối lượng w thành nồng độ mol/L nếu biết được nguyên tố thành phần của thép, ở đây có thể xem xét Fe là thành phần chủ yếu của mẫu thép.

a) Tác dụng của chất ức chế lên phản ứng của điện cực

Chất ức chế khi đưa vào môi trường làm việc có mặt kim loại thì sẽ xảy ra tương tác giữa chất ức chế với kim loại. Quá trình làm giảm tốc độ ăn mòn có thể do những nguyên nhân sau:

- + Chất ức chế làm tăng thế phân cực anot hay catot.
- + Chất ức chế gây giảm tốc độ khuếch tán ion tới bề mặt kim loại.
- + Chất ức chế làm tăng điện trở của bề mặt kim loại.

Các chất ức chế này có thể tham gia vào quá trình phản ứng làm thay đổi cơ chế ăn mòn của vật liệu trong môi trường xác định. Tùy theo vùng tác động khác nhau mà chất ức chế có thể được chia thành chất ức chế anot (hạn chế phản ứng anot), chất ức chế catot (hạn chế phản ứng catot), chất ức chế hỗn hợp (hạn chế cả phản ứng anot và phản ứng catot) [30].

Về mặt bản chất, chất ức chế chống ăn mòn dù là chất ức chế anot, catot hay hỗn hợp anot – catot đều do sự hấp phụ của chúng lên bề mặt kim loại, làm thay đổi động học của các phản ứng điện cực, do đó tác động lên động học của quá trình ăn mòn. Như vậy, trong thành phần của chất ức chế phải có các nhóm chức có khả năng hấp phụ lên bề mặt kim loại làm thay đổi quá trình điện hóa.

1.2.2 Chất ức chế ăn mòn trong môi trường axit

Sự ăn mòn kim loại trong môi trường axit có thể được hạn chế bởi nhiều loại chất khác nhau có khả năng ức chế ăn mòn như các ion halogen, CO, và hầu hết là các hợp chất hữu cơ. Trong môi trường ăn mòn khắc nghiệt như axit, các chất ức chế ăn mòn được thêm vào nhằm tạo một lớp hấp phụ trên bề mặt kim loại từ đó làm giảm tốc độ ăn mòn. Các phân tử chất ức chế hữu cơ khi có mặt trong môi trường ăn mòn sẽ hấp phụ trên bề mặt kim loại theo bốn cơ chế sau:

- lực hút tĩnh điện giữa các phân tử có điện tích và bề mặt kim loại mang điện
- tương tác giữa các cặp electron không mang điện trong phân tử hữu cơ và kim loại
- tương tác giữa cặp electron p với kim loại
- kết hợp giữa lực hút tĩnh điện và tương tác của cặp electron p

Các nghiên cứu cho thấy các hợp chất hữu cơ có hiệu suất ức chế rất cao, đặc biệt nếu có chứa các nguyên tố như N, S, O. Thành phần phân tử các hợp chất ức chế hữu cơ thường gồm các nguyên tố nhóm V, VI trong bảng hệ thống tuần hoàn và/hoặc gồm các liên kết bội.

Cấu trúc phân tử của các chất ức chế hữu cơ thường gồm hai phần:

- Phần không phân cực có kích thước lớn do liên kết của các nguyên tử C và H kỵ nước.

- Phần phân cực gồm các nhóm chức: SH- (mercapto), -NH₂ (amin), OH- (hydroxyl), -COOH (cacboxyl) v.v... ưa nước.

Các nhóm phân cực này dính lên bề mặt kim loại ở dạng hấp phụ vật lý hoặc hấp phụ hóa học (có khi là cả hấp phụ vật lý và hóa học) còn phần không phân cực nằm trên bề mặt che phủ các tâm hoạt động của kim loại, vì vậy có tác dụng làm ức chế quá trình ăn mòn kim loại. Các chất ức chế càng có hiệu quả nếu khả năng hấp phụ của chúng lên bề mặt càng lớn và càng bền chặt.

Một số nhóm chức trong chất ức chế hữu cơ được trình bày tại Bảng 1.4 dưới đây:

Bảng 1.4. Một số nhóm chức trong chất ức chế hữu cơ [31]

Cấu trúc	Tên	Cấu trúc	Tên
-OH	Nhóm hydroxy	-CONH ₂	Amid
-C=C-	Liên kết bội	-SH	Thiol
-C-O-C-	Ete	-S-	Sulfit
-COOH	Cacboxyl	-S=O	Sulfoxit
-C-N-C-	Amin	-C=S-	Thio
-NH ₂	Amino	-P=O	Hợp chất phốt pho
=NH	Nhóm imin	-P-	Phốt pho
-NO ₂	Nitro	-As-	Arsen
-N=N-N-	Triazol	-Se-	Selen

Những chất ức chế hữu cơ không thể được chỉ định cụ thể là chất ức chế anot hay catot vì chúng thường là chất ức chế hỗn hợp. Hiệu quả của chất ức chế hữu cơ liên quan đến thể tích mà chúng hấp phụ và che phủ bề mặt kim loại và loại dung dịch ly. Sự hấp phụ xảy ra là sự tương tác của các electron π trong các

hợp chất có liên kết π , hay của các cặp electron tự do trong các hợp chất có chứa dị tốt như nitơ, oxi, lưu huỳnh với các obitan d trống của kim loại.

Chất ức chế ăn mòn trong môi trường axit thiết yếu và được ứng dụng trong nhiều hệ thống công nghiệp như hệ thống làm mát, lọc hóa dầu, hóa chất, sản xuất khí và xăng dầu, nồi hơi,... Tuy vậy, hầu hết các hợp chất dạng này đều có giá thành cao và độc hại. Do vậy, cần thiết phải tìm ra một loạt các chất ức chế kinh tế hơn, an toàn hơn mà vẫn có hiệu quả tương đương. Bên cạnh các loại đắt hiếm, các dịch chiết thực vật thỏa mãn đầy đủ các yếu tố trên như thân thiện với môi trường, sẵn có và có thể tái tạo, với các thành phần hóa thực vật phong phú có hiệu suất ức chế cao, do vậy, các hợp chất tự nhiên trong dịch chiết thực vật có khả năng thay thế cho chất ức chế hiện có đối với rất nhiều kim loại và hợp kim trong môi trường ăn mòn khắc nghiệt.

1.2.3 *Chất ức chế ăn mòn thiên nhiên trong môi trường axit*

Các hợp chất được chiết xuất từ tự nhiên thường chứa các hợp chất hữu cơ như các amino axit, axit cacboxylic, alkaloid, pigment, protein, tannin,... Khả năng ức chế ăn mòn của nhiều dịch chiết thực vật có thể do sự xuất hiện của các thành phần dị vòng như trong các hợp chất alkaloid hay flavonoid,... kể cả các tannin, xenlulozơ hay các hợp chất đa vòng thông thường cũng tạo màng chắn trên bề mặt kim loại, do đó hạn chế sự ăn mòn. [30]

Việc sử dụng các chất ức chế xanh trong xử lý bề mặt kim loại sẽ đáp ứng được xu hướng chung của thế giới trong việc bảo vệ môi trường và phát triển bền vững.

1.2.3.1 *Tình hình nghiên cứu trên thế giới*

Trên thế giới, việc sử dụng các hợp chất tự nhiên từ thực vật (phytochemical) cho mục đích ức chế ăn mòn được bắt đầu từ những năm 1930 khi dịch chiết cây hoàng liên *Chelidonium majus* được sử dụng trong quá trình tẩy rửa bằng H_2SO_4 . Vào những năm 1960, tannin và các dẫn xuất của chúng được sử

dụng để chống ăn mòn cho sắt, thép và các dụng cụ khác. Một số loại phụ gia khác cũng đã được sử dụng để chống ăn mòn có nguồn gốc từ nguồn động vật, hóa dầu, nhựa đường hay sản phẩm phụ.

a) Dịch chiết từ thực vật sử dụng làm chất ức chế trong môi trường axit

Năm 1972, El Hosary đã sử dụng dịch chiết của cây búp dâm *Hibiscus subdariffa* làm chất ức chế ăn mòn cho nhôm và kẽm trong môi trường HCl và NaOH với hiệu suất cao nhất đạt 85% [32].

Năm 1982, tác giả R.M. Saleh và cộng sự đã nghiên cứu khả năng ức chế của dịch chiết từ dung dịch nước của lá xương rồng, lô hội và của vỏ quả cam, xoài và lựu đối với ăn mòn của thép cacbon trung bình, nhôm, kẽm và đồng trong dung dịch HCl và H₂SO₄ bằng phương pháp tổn hao khối lượng và đo phân cực. Kết quả cho thấy, các dịch chiết làm chậm các phản ứng hòa tan kim loại. Khả năng ức chế của dịch chiết phụ thuộc vào kim loại được sử dụng, nồng độ của dịch chiết thêm vào và các loại axit, nồng độ và nhiệt độ của các axit ăn mòn. Dịch chiết cho hiệu quả bảo vệ thép tốt trong HCl 5% ở 25°C và trong HCl 10% ở 25°C và 40°C. Khi có mặt của các dịch chiết với nồng độ đủ lớn trong HCl 5% ở 25°C, hiệu quả ức chế đối với thép giảm theo thứ tự: xoài (82%), cam và lô hội (80%), xương rồng Nopal (75%), lựu (65%). Hiệu quả ức chế của dịch chiết thay đổi theo đối tượng kim loại được bảo vệ. Dịch chiết vỏ xoài có tác dụng bảo vệ hiệu quả nhất đối với nhôm (82%) và kẽm (80%), còn chiết xuất lựu thích hợp làm ức chế cho đồng (73%). Hiệu quả ức chế ăn mòn của các dịch chiết trong HCl cao hơn trong H₂SO₄. Phép đo phân cực chỉ ra rằng tất cả các dịch chiết đều làm tăng phân cực của các phản ứng catot của tất cả bốn kim loại thử nghiệm và phân cực anot của thép và kẽm. Dịch chiết vỏ cam, lô hội không làm ảnh hưởng đến phản ứng anot của nhôm nhưng dịch chiết vỏ quả lựu lại có tác dụng trên phân cực anot của đồng. Kết quả cho thấy các dịch chiết nói chung đều hoạt động như ức chế hỗn hợp [33].

Từ năm 1993, J.C. Chalchat và các cộng sự đã báo cáo dầu của cây hương thảo *Rosemary* rất giàu 1,8-cineole, campho, bornyl acetat và hàm lượng lớn

hydrocacbon [34]. Cùng thời gian, M. Kliskic đã nghiên cứu dùng dịch chiết cây hương thảo *Rosmarinus officinalis* L. làm ức chế ăn mòn hợp kim Al – Mg trong dung dịch Cl^- và kết luận các catechin có trong dịch chiết cây này có hiệu quả ức chế ăn mòn đối với hợp kim sử dụng [35]. Sau đó, dịch chiết cây hương thảo đã tiếp tục được ứng dụng trong các nghiên cứu về ức chế ăn mòn thép trong dung dịch axit photphoric hay thép C38 trong dung dịch H_2SO_4 0,5M vào những năm sau [36, 37].

Một số công bố đã tổng hợp các kết quả nghiên cứu của nhiều nhà khoa học trên thế giới về khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết từ một số cây, quả đối với kim loại trong các môi trường ăn mòn. Dịch chiết từ cây thuốc lá, hạt tiêu đen, hạt thầu dầu, keo, bạch đàn, lignin là các chất ức chế tốt đối với thép trong môi trường axit. Trong khi đó, thuốc lá, lignin và tiêu đen lại có hiệu quả đối với nhôm trong môi trường axit [28, 30, 38-41].

Dịch chiết từ lá cây giống cam quýt *Citrus aurantifolia* được nhóm tác giả R. Saratha nghiên cứu làm chất ức chế ăn mòn cho thép trong HCl 1N. Kết quả cho thấy, dịch chiết này có khả năng ức chế tốt cho thép, nó có tác dụng như chất ức chế hỗn hợp và hiệu quả bảo vệ lên tới 97,5%. Quá trình hấp phụ của dịch chiết lên bề mặt kim loại tuân theo nhiều mô hình hấp phụ khác nhau như Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin và Flory-Huggins. Cơ chế ức chế là sự hấp phụ các thành phần trong dịch chiết có chứa oxy [42].

Sự ức chế ăn mòn của dịch chiết từ lá rau cải lông *Eruca sativa* (thành phần chính là quercetin 3- β -D-glucoside) cho thép trong dung dịch H_2SO_4 0,1 M đã được tác giả M. Sobhi và các cộng sự nghiên cứu bằng phương pháp tổn hao khối lượng và các kỹ thuật đo điện hóa. Kết quả cho thấy, dịch chiết có tác dụng ức chế ăn mòn tốt đối với hệ thử nghiệm. Hiệu quả ức chế tăng khi tăng nồng độ dịch chiết và giảm với sự giảm của nhiệt độ. Khi có mặt 500 ppm dịch chiết, hiệu quả đạt được cao nhất, khoảng 95% ở 25°C và giảm xuống còn 80% ở 60°C. Các chất ức chế hấp phụ trên bề mặt thép cacbon tuân theo thuyết hấp phụ đẳng nhiệt

Langmuir. Các thông số nhiệt động hấp phụ tính toán được cho thấy, hấp phụ là quá trình tự phát, tỏa nhiệt đi kèm với sự gia tăng entropy [43].

Thành phần lignin trong cây cọ dầu *Elaeis guineensis* ức chế ăn mòn cho thép trong HCl 0,5 M; dẫn xuất được chiết từ cây *Nigella sativa* L. ức chế ăn mòn thép trong môi trường axit [44]; dịch chiết từ cây *Tabernaemontana divaricata* được chứng minh khả năng ức chế theo cơ chế hấp phụ đối với thép trong môi trường axit [45].

Nhóm nghiên cứu của Ebenso, Umoren, Okafor, Ekpe, Eddy, Obot đã công bố rất nhiều kết quả nghiên cứu ức chế ăn mòn các kim loại thép, nhôm, đồng bằng các loại ức chế xanh khác nhau: Năm 1994 nhóm đã nghiên cứu hoạt động ức chế ăn mòn thép trong axit tetraoxosulphate của dịch chiết lá cây Sầu đâu *Azadirachta indica* [46], năm 1996 nhóm công bố dịch chiết lá cây đu đủ *Carica papaya* ức chế ăn mòn thép trong dung dịch axit H_2SO_4 [47], gồm kết quả nghiên cứu động học quá trình ăn mòn, sau đó, cơ chế hấp phụ quá trình ăn mòn này được công bố năm 2007 [48]. Tiếp đó, năm 2005 nhóm công bố kết quả nghiên cứu dùng dịch chiết tỏi *Allium sativum* làm chất ức chế ăn mòn cho một số kim loại khác nhau trong môi trường axit HCl và H_2SO_4 [49], dịch chiết cùi của cây họ bứa *Garcinia kola* ức chế ăn mòn nhôm trong môi trường axit được thử nghiệm năm 2007 [50].

N.O. Eddy và E.E. Ebenso đã nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết cùi ethanol vỏ chuối tây (*Musa sapientum*) cho thép trong axit H_2SO_4 bằng phương pháp thể tích và phương pháp khối lượng. Dịch chiết này có thể được sử dụng như chất ức chế ăn mòn thép, hoạt động ức chế là do sự hấp phụ lên trên bề mặt thép theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Frumkin. Đặc điểm hấp phụ của chất ức chế theo cơ chế hấp phụ vật lý. Hiệu quả ức chế của dịch chiết thay đổi theo nhiệt độ, pH, thời gian ngâm, thế điện cực và nồng độ của các chất ức chế. Hiệu quả đạt được khoảng 70% khi có mặt 0,5 g/L dịch chiết vỏ chuối trong dung dịch axit ở 303K [51].

Cây búp dâm (*Hibiscus subdariffa*) thuộc họ *Malvaceae* được biết đến và sử dụng nhiều trong thực phẩm và y học. Năm 2008, dịch chiết đài hoa này đã được tác giả Oguzie thử nghiệm làm chất ức chế cho thép trong HCl 2M và H₂SO₄ 1M bằng phương pháp thể tích. Kết quả chỉ ra rằng, với nồng độ dịch chiết đài hoa là 50%, hiệu quả ức chế đạt 93% trong axit H₂SO₄ 1M và đạt 90,4% trong axit HCl 2M. Tác giả quan sát thấy, không có sự thay đổi hiệu quả ức chế khi nhiệt độ thay đổi trong dung dịch H₂SO₄ 1M [52].

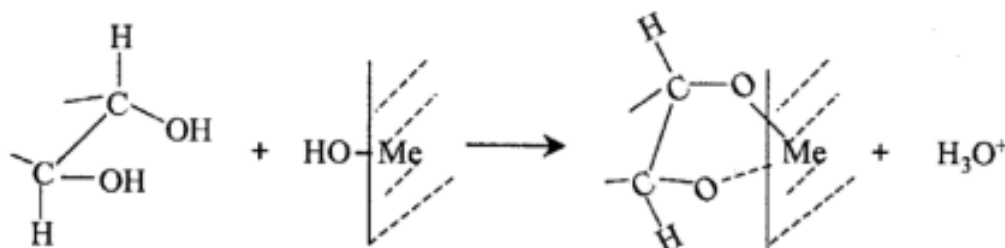
Ngoài ra, các nghiên cứu cho thấy, dịch chiết nước và rượu của cây lô hội, dịch chiết cây húng tây, rau mùi, hoa dâm bụt, anis, thì là đen và cải xoong có thể ức chế ăn mòn cho thép trong H₂SO₄. Dịch chiết lá bạch đàn, hoa mào gà (*Phyllanthus amarus*) và *Agaricus*; lá cây Pawpaw có khả năng ức chế ăn mòn cho thép trong HCl 1M và H₂SO₄ 0,5M – 2,5M [24, 53].

Dịch chiết diệp hạ châu *Phyllanthus amarus* ức chế ăn mòn thép [53], dịch chiết cò và dịch chiết axeton lá hạt tiêu (*Piper guineense*) ức chế ăn mòn thép trong dung dịch H₂SO₄ ở các nhiệt độ khác nhau [54, 55]. Trong báo cáo, nhóm tác giả đã sử dụng nhiều phương pháp nghiên cứu khác nhau, chứng minh được sự hấp phụ của dịch chiết lên bề mặt nhôm, đồng thời đưa ra cơ chế ăn mòn và ức chế ăn mòn nhôm của dịch chiết. Nhóm cũng nghiên cứu dùng nhựa cây (chứa polyme tự nhiên) và các polyme tổng hợp kết hợp với các ion halogenua làm chất ức chế ăn mòn nhôm trong môi trường kiềm, ức chế ăn mòn thép và nhôm trong môi trường axit [56-59].

Nghiên cứu về dầu và nhựa cây [60, 61] đã chỉ ra dịch chiết nhựa cây *Raphia hookeri* trong dung dịch axit hấp phụ lên bề mặt thép tuân theo thuyết hấp phụ Freundlich, Langmuir và Temkin theo cơ chế hấp phụ vật lý.

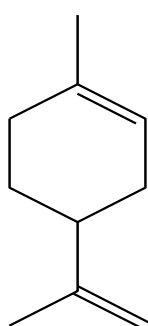
Guar gum là một hợp chất polysaccarit chứa dị vòng pyran được sản xuất từ cây họ đậu *Cyamopsis tetragonoloba*, nghiên cứu cho thấy hoạt động của *guar gum* trên thép cacbon như một chất ức chế hỗn hợp với cơ chế hoạt động do khả năng hấp phụ trên bề mặt kim loại [60]. Hình 1.7 mô tả liên kết giữa polysaccarit và bề mặt thép, sự hiện diện của dị tố O trong cấu trúc tạo ra khả năng hấp phụ

theo kiểu hình thành liên kết cho nhận chuyển electron từ cặp e chưa liên kết của oxy tới bề mặt thép tạo vòng chelat 5 cạnh với ion sắt. Với sự tham gia của nguyên tử O, phân tử *guar gum* hấp phụ có định hướng theo chiều ngang trên bề mặt kim loại, điều này làm tăng khả năng che phủ bề mặt, do đó tăng hiệu quả ức chế.

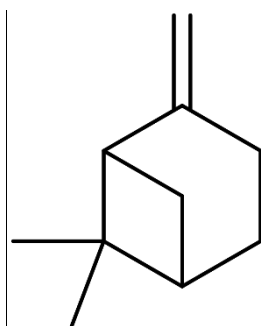


Hình 1.7. Liên kết giữa polysaccarit với Fe

Dầu chiết tách được từ hạt *Fennel* cũng được dùng làm chất ức chế ăn mòn thép nhẹ trong HCl 1M [62, 63]. Khả năng ức chế ăn mòn được nghiên cứu bằng phương pháp EIS, phương pháp ngoại suy Tafel và phương pháp tổn hao khối lượng. Nghiên cứu chỉ ra rằng sự tăng điện trở chuyển điện tích của hệ khi tăng nồng độ đầu chứng tỏ khả năng hấp phụ của chúng lên bề mặt kim loại. Đường cong phân cực chỉ ra sự có mặt của dầu tự nhiên này làm các nhánh anot và catot hạ về phía dòng thấp hơn, tức là chất ức chế hỗn hợp. Phân tích dầu hạt *Fennel* chiết bằng nước cất bằng phương pháp sắc ký khí ghép nối phổ khối chỉ ra rằng trong dầu có được 21 thành phần chiếm 96,6% tổng khối lượng, thành phần chính là limonen (20,8%) và pinen (17,8%) (Hình 1.8), tiếp theo là myrcen (15%) và fenchon (12,5%).



Limonen



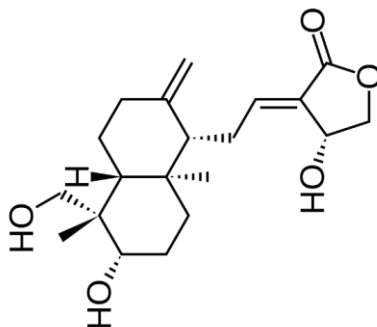
β -pinen

Hình 1.8. Thành phần hóa học chính của dầu Fennel

Sự hấp phụ của những phân tử này diễn ra theo hướng tương tác với orbital trống d của nguyên tử Fe (hấp phụ hóa học). Đây là nguyên nhân chính tạo ra hiệu quả ức chế ăn mòn thép.

Nhóm Ambrish Sing đã sử dụng một số loại dịch chiết từ một số quả cây họ cam, dịch chiết lá xuyên tâm liên (*Andrographis paniculata*), hồ tiêu dài (*Piper longum*), vỏ quả vải (*Litchi chinensis*) cũng được dùng nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn thép trong môi trường axit HCl 1M và H₂SO₄ 0,5M [64-68]. Kết quả nghiên cứu đã xác định được thành phần chính của dịch chiết lá xuyên tâm liên là andrographolid (Hình 1.9) và đã chứng minh sự hình thành liên kết giữa andrographolid với bề mặt thép bằng phương pháp phổ hồng ngoại. Phổ hồng ngoại chỉ ra các nhóm phân cực chứa nguyên tử oxy trong phân tử (O-H, C = C, C – O) và vòng thơm. Các electron chưa liên kết của oxy bị proton hóa và hấp phụ lên bề mặt tích điện âm của thép theo tương tác tĩnh điện, ngoài ra các phân tử này cũng có thể hấp phụ lên bề mặt thép bằng liên kết kiểu cho nhận giữa electron π của vòng thơm, electron tự do của O với orbital trống của Fe. Nghiên cứu theo phương pháp tổn hao khối lượng cho thấy sau khi ngâm 3h ở 35 °C, các mẫu trong dung dịch HCl 1M có mặt dịch chiết lá xuyên tâm liên các nồng độ khác nhau đạt hiệu quả bảo vệ thấp nhất là 22,4% với nồng độ dịch chiết 60 ppm và cao nhất là 98,1% với nồng độ dịch chiết 1200 ppm. Nồng độ ức chế 1200 ppm đã được sử dụng để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ axit, thời gian ngâm mẫu, nhiệt độ ngâm mẫu. Các kết quả thực nghiệm đã được dùng xây dựng phương trình Arrhenius của quá trình ăn mòn, tính được năng lượng hoạt hóa, biến thiên entropi và entanpi quá trình ăn mòn khi có và không có chất ức chế. Phương pháp tổng trở cũng đưa ra kết quả phù hợp với phương pháp tổn hao khối lượng, đồng thời đề xuất mạch tương đương của hệ ăn mòn. Việc sử dụng giá trị CPE thay cho điện dung lớp kép C_{dl} đã cho phép tính toán bề dày lớp hấp phụ của chất ức chế ăn mòn trên bề mặt thép. Hiệu quả bảo vệ tính theo phương pháp tổng trở cao nhất với nồng độ ức chế 1200 ppm là 98,4%. Các phương pháp phân cực cũng được áp dụng, phương pháp ngoại suy Tafel cho thấy hiệu quả ức chế cao nhất là 98% và

phương pháp điện trở phân cực đưa ra hiệu quả ức chế cao nhất là 97,4% đều ở nồng độ ức chế 1200 ppm. Tác giả cũng đã đưa ra giả thuyết về cơ chế hấp phụ theo thuyết Langmuir và Temkin; đề xuất cơ chế ăn mòn và ức chế ăn mòn thép của dịch chiết.



Hình 1.9. Cấu trúc hóa học andrographolid – thành phần chính của dịch chiết lá xuyên tâm liên

Dầu cọ đã được nghiên cứu đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép trong môi trường axit H_2SO_4 0,1M và 0,5M ở 30 đến 50 °C [69]. Khảo sát bằng phương pháp phổ hồng ngoại, sắc ký khí kết nối khối phổ và kiểm tra quang hóa cho thấy dầu cọ có chức nhóm cacbonyl, các liên kết đôi và liên kết ba. Thử nghiệm ăn mòn tiến hành bằng hương pháp tổn hao khối lượng cho thấy hiệu quả ức chế ăn mòn tăng khi nồng độ dầu cọ tăng nhưng giảm khi nhiệt độ tăng. Tính toán động học quá trình ăn mòn cho thấy năng lượng hoạt hóa tăng khi nồng độ dầu cọ tăng. Nghiên cứu cũng khẳng định sự hấp phụ dầu cọ trên bề mặt thép trong dung dịch nghiên cứu tuân theo lý thuyết hấp phụ Langmuir, gồm cả hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học, giá trị thể đẳng nhiệt đẳng áp quá trình hấp phụ tính toán được cũng khẳng định kết quả này.

Một trong các sản phẩm có tác dụng ức chế ăn mòn từ sản phẩm thiên nhiên mà thế giới đã có nhiều nghiên cứu là chiết xuất từ chè xanh [70-74]. Từ lâu, chè xanh được biết đến nhiều do khả năng ngăn ngừa một số bệnh như ung thư do nó chứa một lượng chất chống oxy hóa. Người ta tận dụng khả năng chống oxy hóa của các chất có trong chè xanh để làm tác nhân chống ăn mòn kim loại. Ngoài ra, chè xanh chứa lượng đáng kể các hợp chất hoạt động điện hoá.

Năm 2015, nghiên cứu đối với dịch chiết vỏ cây, cành cây cũng như lá của cây thuốc lá đã cho thấy có tác dụng ức chế ăn mòn tốt cho nhôm và thép trong cả môi trường nước muối và các axit tẩy gỉ mạnh. Hàm lượng lớn tecpen, rượu, polyphenol, axit cacboxylic và các hợp chất chứa nitơ và các alkaloid trong dịch chiết là các chất có thể hoạt động như các chất ức chế ăn mòn. Dịch chiết từ lá được đánh giá và thấy có hiệu quả ức chế ăn mòn cho thép thường trong HCl 2M. Hiệu quả lớn nhất đạt 96% chỉ với 0,01% nồng độ dịch chiết thuốc lá (100 ppm) [75].

Một số tác giả đã kết hợp của dịch chiết cây trồng với các hợp chất halogen như KCl, KBr và KI và chỉ ra rằng các hợp chất halogen làm tăng hiệu quả ức chế ăn mòn nhờ tác dụng cộng hợp [57, 76].

Nhiều loại sản phẩm từ các cây trồng khác trên thế giới là nguồn cung cấp tiềm năng các chất ức chế xanh: chất bột, rễ cây, lá, hạt, hoa, nhựa đều được báo cáo là có hiệu quả ức chế ăn mòn kim loại tốt [77-90]. Các sản phẩm thiên nhiên chứa các hợp chất hữu cơ khác nhau như alkanoid, tannin, polyphenol, chất màu, các axit hữu cơ và các aminoaxit đều có chứa các hợp chất có giàu oxy và nitơ. O thường ở dạng các hợp chất thơm hydroxy như tannin, pectin, flavonoid, steroid và glycosid. Tương tự là số nhóm OH quanh phân tử sẽ tạo liên kết mạnh với H và tạo phức với kim loại. Các phức này tạo thành khối trên các vi anot và /hoặc vi catot, cản trở tiếp xúc của bề mặt kim loại với dung dịch điện ly, do đó làm chậm sự hòa tan kim loại, khả năng tự phân hủy của chúng góp phần an toàn với môi trường. Hiệu quả của các hợp chất hữu cơ có nguồn gốc tự nhiên hoặc các vật liệu hữu cơ phân hủy sinh học được sử dụng làm chất ức chế ăn mòn trên thế giới mở rộng qua từng năm.

1.2.3.2 Tình hình nghiên cứu trong nước

Ở Việt Nam, hướng nghiên cứu này còn rất mới mẻ, các nghiên cứu đầu tiên có thể kể đến nghiên cứu của nhóm tác giả Lê Tự Hải (Đại học Đà Nẵng) tiến hành tách tanin chè [3, 4], tannin vỏ cây thông [91] và polyphenol của cây thuốc [92] thử nghiệm ức chế ăn mòn thép trong dung dịch NaCl 3,5% cũng như thử khả năng ứng dụng tạo màng bề mặt kim loại trước khi sơn phủ nhằm tăng

tính năng chống ăn mòn của lớp sơn. Kết quả cho thấy, các dịch chiết có khả năng ức chế ăn mòn kim loại do sự hình thành màng ức chế trên bề mặt kim loại khi ngâm trong hệ tinh dầu (hoặc nước chưng) với ancol.

Tác giả Nguyễn Thị Thùy Trang và cộng sự cũng đã nghiên cứu bán tổng hợp carboxyl methyl cellulose hòa tan từ cellulose thân tre ứng dụng làm chất ức chế ăn mòn kim loại. Kết quả cho thấy chất tổng hợp được từ cellulose thân tr có tính ức chế ăn mòn kim loại. Với thời gian ngâm thép là 20 phút trong dung dịch carboxyl methyl cellulose 60 mg/l thì hiệu quả ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch NaCl 3,5% là 51,25% [93].

Nhóm nghiên cứu của tác giả Lê Xuân Quế (Viện kỹ thuật nhiệt đới) cũng đã tách các catechin chè Thái Nguyên và thử nghiệm khả năng ức chế ăn mòn thép trong môi trường axit. Với nồng độ thích hợp từ 0,5g (chất khô)/l của nước chiết, cao chè, của từng chất EGCG và caffein đều có khả năng ức chế ăn mòn thép xây dựng Thái Nguyên đạt hiệu suất ức chế 95% với nồng độ 1 g/l (caffein, nước chiết, cao chè). Cơ chế ức chế của cafein là hấp phụ đồng đều lên catot và anot, của polyphenol (EGCG) là hấp phụ tạo barie rỗ xốp che chắn catot nhiều hơn anot, còn của nước chiết và cao chè là cơ chế hỗn hợp hấp phụ tạo màng che cả catot và anot, nhưng hiệu quả ức chế đối với catot cao hơn. Ở nghiên cứu của mình, tác giả cũng đã lựa chọn được cao chè với nồng độ từ 1 g/l trở lên làm chất ức chế trong dung dịch tẩy gỉ thép sử dụng axit H_2SO_4 0,5M. Từ các kết quả cho thấy chất ức chế này tương đương hỗn hợp cao chè + anilin, và tốt hơn hỗn hợp cao chè + NaNO_2 do thời gian ức chế lâu hơn đến 10h ngâm mẫu [5-8].

Nhóm nghiên cứu của tác giả Bùi Thị Thanh Huyền sử dụng vỏ quả họ cam để tách dịch chiết và thử nghiệm ức chế ăn mòn thép trong môi trường axit. Qua các kết quả nghiên cứu đã cho thấy các tinh dầu chiết xuất từ vỏ quả họ cam Việt Nam có khả năng ức chế ăn mòn thép trong môi trường axit. Tinh dầu vỏ bưởi Năm Roi và tinh dầu vỏ cam (TDC) có hiệu quả ức chế trên 80%. TDC là chất ức chế hỗn hợp đối với ăn mòn thép trong axit HCl 1N. Nồng độ ức chế tối ưu của TDC là 3 g/L tương ứng với hiệu quả ức chế trên 90%. Hiệu quả ức chế ổn định theo thời gian (kể từ 5 phút ngâm mẫu) và trong khoảng nồng độ axit 0,5 – 2N.

TDC có khả năng ức chế ăn mòn đều và đặc biệt hiệu quả với ăn mòn lỗ cho thép trong môi trường axit. Tốc độ ăn mòn thép trong axit HCl 1N có nồng độ TDC khác nhau phụ thuộc nhiệt độ theo quy luật hàm mũ Arrhenius. Hiệu quả ức chế ăn mòn ổn định trong khoảng nhiệt độ 15 – 45 °C và giảm nhẹ khi nhiệt độ tăng từ 55 °C đến 65 °C [94].

Nhóm nghiên cứu của tác giả Trương Thị Thảo đã đánh giá sơ bộ khả năng ức chế ăn mòn Al, thép, đồng trong môi trường axit, môi trường trung tính của nhiều loại cây trồng của Việt Nam như dịch chiết hạt café, lá ổi, lá sơn, hạt trâu, lá trâu, hạt đỗ tương, quả bồ kết, củ gừng... [15, 95-99]. Các dịch chiết chủ yếu dùng dung môi hỗn hợp etanol : nước hoặc metanol : nước, các khảo sát tiến hành bằng các phương pháp điện hóa và phân tích bề mặt. Thành phần của dịch chiết tổng cũng được xác định sơ bộ nhằm giải thích khả năng ức chế ăn mòn của các dịch chiết thu được.

Ngoài ra, nhóm tác giả Trương Thị Thảo và cộng sự đã có công trình nghiên cứu khá hệ thống về khả năng ức chế ăn mòn thép trong môi trường axit của các dịch chiết cây chè Thái Nguyên và cây thuốc lá. Nghiên cứu với axit HCl 1M cho thấy, cao chiết chè và thuốc lá trong nước có khả năng ức chế ăn mòn tốt hơn cao chiết thu được trong dung môi hữu cơ. Hai cao chiết này ức chế ăn mòn thép có hiệu quả cao trong các nồng độ axit khác nhau và tương đối ổn định theo thời gian. Nồng độ cao chiết tăng thì hiệu quả ức chế tăng. Hiệu quả ức chế ăn mòn trong axit HCl 1M cao hơn trong HCl 0,01M. Bên cạnh đó, các cặn phân đoạn tách từ cao chiết chè nước cũng được đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép CT38. Hiệu quả ức chế đạt trên 70% từ nồng độ 0,5 g/L trở lên và cũng khá ổn định theo thời gian. Thêm vào đó, nhóm tác giả còn nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới ức chế ăn mòn thép CT38 trong axit HCl của caffeine bằng các phương pháp khác nhau cho thấy caffeine ức chế ăn mòn khá tốt cho kim loại này, hiệu quả đạt khoảng 80% từ nồng độ 1 g/L trở lên và ổn định theo thời gian. Nghiên cứu đã đề xuất cơ chế hoạt động của chất ức chế cao chiết chè nước, cặn nước, caffeine là cơ chế hấp phụ. Tính toán thông số nhiệt động học đã chứng minh các quá trình hấp phụ này là tự diễn biến, tỏa nhiệt, hấp phụ vật lý và tuân theo thuyết hấp phụ Langmuir.

Khi có sự hấp phụ của chất ức chế, năng lượng hoạt hóa quá trình ăn mòn tăng [15].

1.3 Tổng quan về cây sim

1.3.1 Đặc điểm thực vật

Cây sim tên thông thường là đương lê, sơn nhậm, nhậm tử, đào kim nương. Tên khoa học là *Rhodomyrtus tomentosa* (*Myrtus tomentosa* Ait; *Myrtus canescens* Lour) thuộc họ Sim (*Myrtaceae*). Ở Việt Nam, sim mọc hoang, thường gọi là sim rừng, có ở hầu khắp các tỉnh, thường mọc ở vùng đồi trung du, ven rừng ven biển, và ở độ cao đến 2400 m so với mực nước biển (Hình 1.10). Diện tích khu vực phân bố của loài cây này ở vùng rừng núi hoặc hải đảo như Phú Quốc, Côn Đảo, Lý Sơn và Hòn Gai, vùng sim ở đảo Phú Quốc rộng đến 300ha. Các bộ phận của cây sim đều có thể sử dụng với công dụng quan trọng nhất là làm thuốc, để chữa trị nhiều loại bệnh. Phần cây sim được sử dụng chữa bệnh nhiều nhất là lá cây. Quả sim có thể ăn được. Cả lá và quả đều có thể được phơi khô tích trữ dùng dần. Quả sim có thể được ngâm ủ và chế biến thành rượu sim, nổi tiếng nhất là rượu sim Phú Quốc [100].



Hình 1.10. Hình ảnh cây sim và hoa sim

1.3.2 Thành phần hóa học cây sim

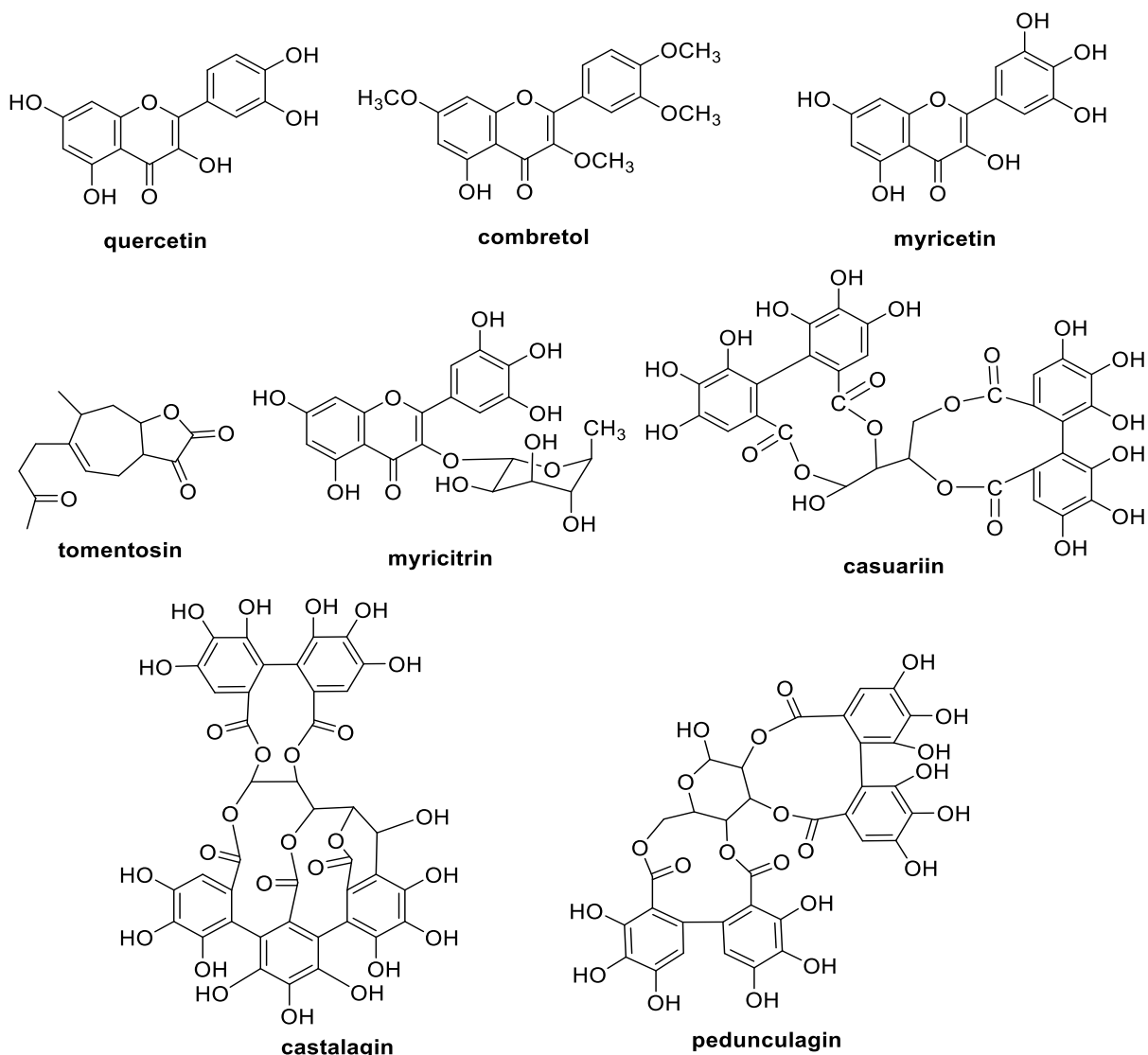
Trong cây sim, một số nghiên cứu đã khẳng định có chứa nhiều hợp chất polyphenol như axit quinic, axit gallic, axit caffeic, các flavonoid và các hợp chất glycosid. Quả chứa các flavon - glucosid, malvidin -3- glucosid, các hợp chất phenol, các acid amin, đường và acid hữu cơ. Thân và lá có nhiều hợp chất triterpen như betulin, acid betulinic... . Nụ hoa sim dù màu tím hay trắng, đều chứa nhiều chất tannin, a-xít nicotinic, riboflavin (vitamin B2), flavonoic... Chất

rhodomyrton trong lá sim có vai trò như một chất kháng sinh, giúp chống lại sự xâm nhập của các vi khuẩn nguy hiểm như *Escherichia coli* và *Staphylococcus aureus*. Hiện nay thành phần hóa học của cành lá cây sim được một số nhóm nghiên cứu và được tổng hợp tại bảng 1.5 dưới đây [82, 101-113]:

Bảng 1.5. Thành phần hóa học chủ yếu của thân, cành lá cây sim

STT	Nhóm chất	Hợp chất
1	Flavonoid	Myricetin rhamnosid Myricetin furanoarabinosid Myricetin glucosid Combretol Myricitrin Quercetin
2	Terpenoid	Friedelin Lupeol
3	Tannin	Casuariin Castalagin Pedunculagin
4	Anthracen glycosid	4,8,9,10-tetrahydroxyl-2,3,7-trimethoxyl-anthracene-6-O- β -D-glucopyranosid 2,4,7,8,9,10-hecxahydroxy-3-methoxyl anthracense-6-O- α -L-rhamnopyranosid
5	Triterpenoid axit	Axit betulinic Axit ursolic Axit aliphitolic Axit oleanolic
6	Một số hợp chất khác	Tomentosin (8) β -amyrin β -amyrenonol Betulin Teraxerol Betulin-3-axetat Sitosterol Stigmasterol Campesterol

Công thức cấu tạo của một số hợp chất có trong thân, cành lá cây sim được biểu thị tại hình 1.11.



Hình 1.11. Công thức cấu tạo của một số hợp chất có trong cành lá cây sim

1.4 Tính cấp thiết và định hướng nghiên cứu

Gần đây, các cơ quan quản lý và nghiệp đoàn của Mỹ như DOT, EPA, OSHA đã hạn chế việc sử dụng các chất ức chế gốc hóa học độc hại vì gây nguy cơ đối với môi trường. Các chất ức chế thay thế cần đáp ứng tiêu chí thân thiện với môi trường và được gọi là ức chế xanh, ức chế thân thiện. Hiện nay, hầu hết các hợp chất không độc hại, có nguồn gốc tự nhiên từ thực vật (như dịch chiết từ hạt, lá), hoặc các hợp chất tổng hợp không độc như chất màu, dược phẩm,... đều được xếp vào các chất thay thế thân thiện với môi trường hoặc được chấp nhận về

sinh thái. Nhờ khả năng phân hủy sinh học, thân thiện với môi trường, chi phí thấp, sẵn có, có khả năng tái tạo được nên các sản phẩm chiết xuất từ tự nhiên đang được nghiên cứu ứng dụng làm các chất ức chế ăn mòn xanh, thân thiện với môi trường cho nhiều kim loại và hợp kim để thay thế cho các hợp chất ức chế truyền thống độc hại.

Các nghiên cứu cho thấy, khả năng ức chế ăn mòn của các hợp chất thiên nhiên có liên quan tới sự có mặt của các thành phần có chứa nguyên tố O, N hay S, hoặc chứa các nhóm chức $-C=O$, $-O-O$, $-O-H$, $-COOH$,..., các vòng thơm hay thậm chí là các liên kết π . Tác dụng ức chế được lý giải là do sự hấp phụ, tác động của một hay nhiều các hợp chất có trong thành phần dịch chiết lên bề mặt kim loại với cơ chế ức chế tác động trên nhánh catot, anot hoặc hỗn hợp. Nhiều hợp chất tự nhiên có trong các loại thực vật như tannin, catechin, caffein, EGCG, tinh dầu cam,... có khả năng ức chế ăn mòn kim loại khá tốt.

Việt Nam là một nước nhiệt đới, có điều kiện khí hậu thuận lợi cho việc sinh trưởng và phát triển của rất nhiều loại thực vật, trong đó, cây sim là loại cây hoang dại khá phổ biến, có nhiều điểm tương đồng với cây chè và trong thành phần chứa các polyphenol như axit quinic, axit gallic, axit caffeic, các flavonoid, tanin và các hợp chất glycosid với hàm lượng không nhỏ, do vậy, đây là đối tượng tiềm năng cho các nghiên cứu ứng dụng làm chất ức chế ăn mòn.

Luận án sẽ tiến hành ứng dụng các phương pháp điện hóa, phương pháp tổn hao khối lượng cùng các phương pháp phổ và các phương pháp phân tích khác nhằm mục tiêu làm rõ khả năng ức chế ăn mòn thép của dịch chiết từ lá sim trong một số môi trường axit được ứng dụng phổ biến trong công nghiệp như sunphuric, clohydric. Các phương pháp sắc ký được sử dụng để phân lập, đánh giá thành phần, nhóm chất, nhóm chức có trong cây sim có tác dụng ức chế chính. Khi đã khu trú hoặc xác định được thành phần có khả năng ức chế chính đối với thép, luận án sẽ sử dụng các phương pháp định tính cụ thể để đánh giá hàm lượng, hoặc phương pháp làm giàu hoặc tinh chế các thành phần này. Dựa trên các kết quả thu được, sẽ khảo sát cơ chế, động học quá trình ức chế ăn mòn thép của dịch chiết lá sim cũng như các phân đoạn chiết phân lập được trong các môi trường axit được

khảo sát. Qua đó đưa ra định hướng sử dụng dịch chiết sim trong lĩnh vực ức chế ăn mòn thép trong môi trường axit hiệu quả, hướng tới việc sử dụng dịch chiết này như một loại chất ức chế xanh trong tẩy gỉ công nghiệp.

Luận án góp phần khảo sát, đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 của dịch chiết sim đồng thời nghiên cứu động học và cơ chế ức chế ăn mòn. Ứng dụng kết quả nghiên cứu để sử dụng dịch chiết sim như một chất ức chế ăn mòn trong quá trình tẩy gỉ kim loại đối với thép CT3.

Nội dung của luận án:

- + Phân lập, đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 của dịch chiết sim và phân đoạn chiết sim trong môi trường axit.

- + Khảo sát cơ chế và động học quá trình ức chế ăn mòn thép CT3 của dịch chiết và phân đoạn chiết sim.

- + Phân lập và xác định thành phần có khả năng ức chế ăn mòn chính của dịch chiết sim.

- + Xác định nồng độ ức chế tối ưu và đưa giải pháp nhằm ứng dụng dịch chiết sim để ức chế ăn mòn thép trong tẩy gỉ công nghiệp.

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án:

Góp phần khảo sát, đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 của dịch chiết sim, nghiên cứu động học và cơ chế ức chế ăn mòn. Ứng dụng kết quả nghiên cứu để sử dụng dịch chiết sim như một chất ức chế ăn mòn trong quá trình tẩy gỉ kim loại đối với thép CT3 trong môi trường axit.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu được đề cập đến của luận án bao gồm:

- Chất ức chế ăn mòn từ sim: dịch chiết sim (DCS), các phân đoạn chiết (PDC) được phân lập và tannin được làm giàu từ dịch chiết sim. Các đối tượng nghiên cứu được ký hiệu như trong bảng 2.1 dưới đây:

Bảng 2.1 Bảng ký hiệu phân đoạn chiết, tannin và dịch chiết sim

STT	Tên vật liệu	Ký hiệu
1	Dịch chiết sim	S
2	Phân đoạn chiết 1 (tỉ lệ MeOH: H ₂ O là 0:100)	D1
3	Phân đoạn chiết 2 (tỉ lệ MeOH: H ₂ O là 20:80)	D2
4	Phân đoạn chiết 3 (tỉ lệ MeOH: H ₂ O là 40:60)	D3
5	Phân đoạn chiết 4 (tỉ lệ MeOH: H ₂ O là 60:40)	D4
6	Phân đoạn chiết 5 (tỉ lệ MeOH: H ₂ O là 80:20)	D5
7	Phân đoạn chiết 6 (tỉ lệ MeOH: H ₂ O là 100: 0)	D6
8	Hỗn hợp tannin sau khi làm giàu bằng cột sắc ký	T

- Thành phần hóa học của các mẫu thép thử nghiệm CT3 được xác định bằng phương pháp quang phổ phát xạ tại Trung tâm Kỹ thuật Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng 1 - Quatest1, kết quả thể hiện tại bảng 2.2 dưới đây:

Bảng 2.2 Thành phần hóa học của mẫu thép CT3

Nguyên tố	C	Si	S	P	Mn	Ni	Cr	Mo
Thành phần %	0,1474	0,0828	0,0181	0,0108	0,5001	0,0365	0,0266	0,0030
Nguyên tố	Cu	Ti	Sn	Co	Zn	V	Zr	Fe
Thành phần %	0,0550	0,0021	0,0040	0,0202	n/a	0,0106	0,0030	99,016

2.2 Hóa chất và thiết bị nghiên cứu

2.2.1 Hóa chất

- Axit sunfuric đậm đặc (H_2SO_4 98%) (PA Trung Quốc)
- Axit clohidric (HCl 35,5%) (PA Trung Quốc)
- Metanol, etanol, axeton, các thuốc thử và các hóa chất khác đạt tiêu chuẩn tinh khiết cho phân tích, nguồn gốc Trung Quốc (thuốc thử Folin-ciocalteu, Thuốc thử CAM, thuốc thử vanillin, thuốc thử FeCl_3 , thuốc thử KMnO_4 và chỉ thị indigocarmin)
- Silica gel Merck 60, kích thước hạt 0,015 - 0,040 mm, CHLB Đức
- Chất hấp phụ sắc ký cột Dianion HP-20 (Merck)
- Chất hấp phụ sắc ký cột Sephadex LH-20 (Merck)
- Bản mỏng sắc ký (TLC): Silica gel 60 F254, Merck, CHLB Đức

2.2.2 Thiết bị nghiên cứu

- Máy cô quay chân không Buechi R114 và R210 (Thụy Sĩ)
- Cột tách sắc ký, cột tách sắc ký pha đảo
- Thiết bị điện hóa là máy đo Biologic VSP-300 (Bio-Logic Science Instruments, Pháp) với phần mềm EC-Lab software (Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam); Hệ thực nghiệm đo điện hóa là hệ ba điện cực truyền thống, với điện cực so sánh là Ag/AgCl , điện cực đối là tấm Pt, điện cực làm việc là thép CT3 tấm tròn có diện tích làm việc 1 cm^2 . Các thí nghiệm đều được thực hiện ở nhiệt độ phòng 25°C .
- Thiết bị đo quang phổ hồng ngoại (IR) Nicolet iS10 của Thermo Scientific (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
- Thiết bị kính hiển vi điện tử quét JSM-6510LV của Jeol (Nhật Bản) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Cân phân tích Presica XR 205SM-DR, Precisa Instruments AG (Thụy Sĩ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

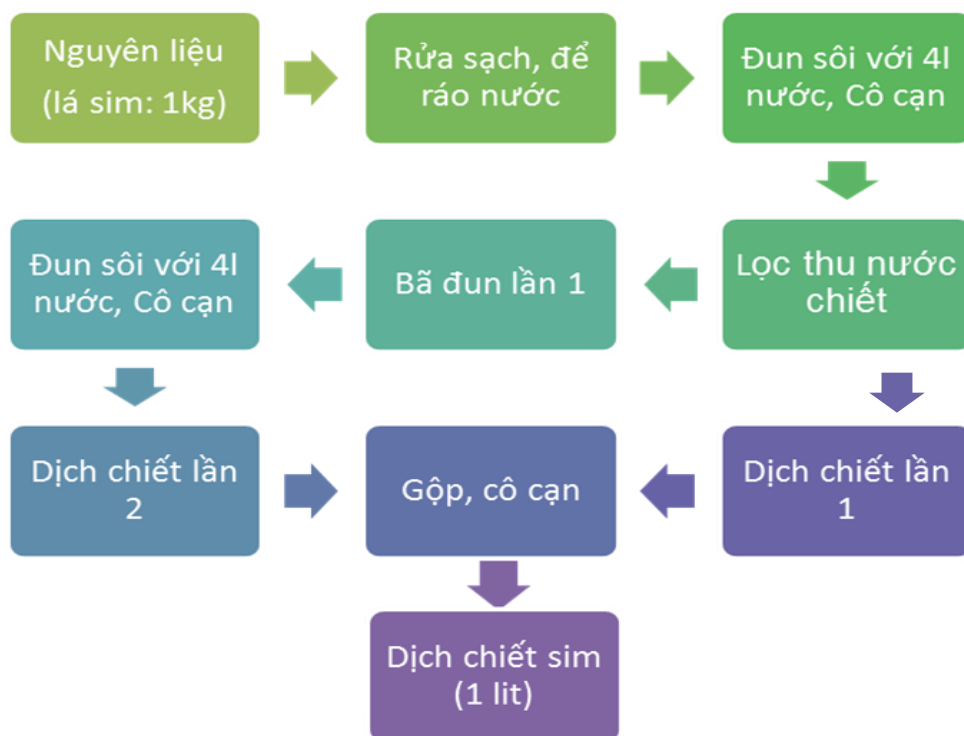
- Thiết bị nhiễu xạ tia X Bruker D8 Advance tại Khoa Hóa học – trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, Đại Học Quốc Gia, Hà Nội

2.3 Thực nghiệm

2.3.1 Chuẩn bị chất UCAM

2.3.1.1 Quy trình chế tạo dịch chiết sim

Nguyên liệu lá cây sim được thu hái tại thị trấn Xuân Mai, huyện Chương Mỹ, Hà Nội vào tháng 2 năm 2016. Mẫu được thu hái vào buổi sáng đem rửa sạch, cắt thành những khúc nhỏ $1 \div 3$ cm. Đun sôi 1 kg mẫu lá sim với 4 lít nước máy, trong khoảng 2 giờ, thu được dịch chiết lần 1. Phần bã còn lại được tiếp tục đun với 4 lít nước thu được dịch chiết lần 2. Gộp hai phần dịch chiết và đun cạn thu được 1 lít dịch chiết sim (tương đương từ 1kg sim tạo được 1 lit DCS). Để nguội và bảo quản ở nhiệt độ khoảng 4°C . Sơ đồ chế tạo dịch chiết sim được thể hiện tại Hình 2.1 sau:

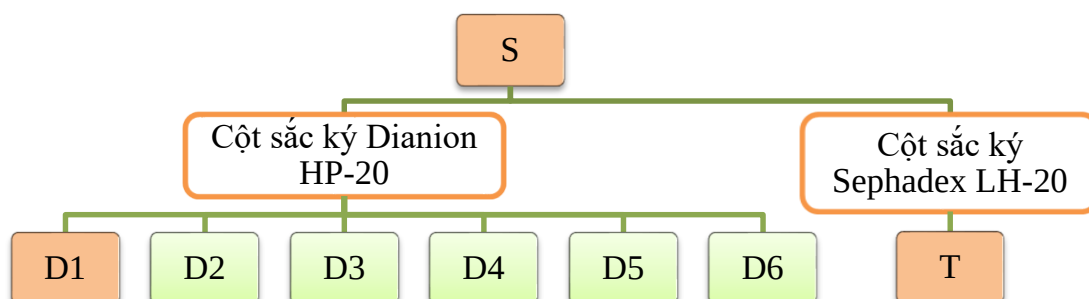


Hình 2.1. Quy trình chế tạo dịch chiết sim

2.3.1.2 Quy trình phân lập phân đoạn chiết và làm giàu tannin từ dịch chiết sim

Quá trình phân lập các phân đoạn chiết (PDC) và làm giàu tannin từ dịch chiết sim được thực hiện bằng các phương pháp sắc ký cột mô tả trong hình 2.2 và 2.3 sau đây.

- Dịch chiết sim (S) được chiết bằng nước nóng, lọc bã cặn, bảo quản ở 4°C.
- Phân đoạn chiết (D1÷D6) được phân lập từ dịch chiết sim bằng phương pháp sắc ký cột Dianion sử dụng chất hấp phụ là Dianion HP-20.
- Tannin (T) được làm giàu từ dịch chiết sim bằng phương pháp sắc ký sử dụng chất hấp phụ Sephadex LH-20.



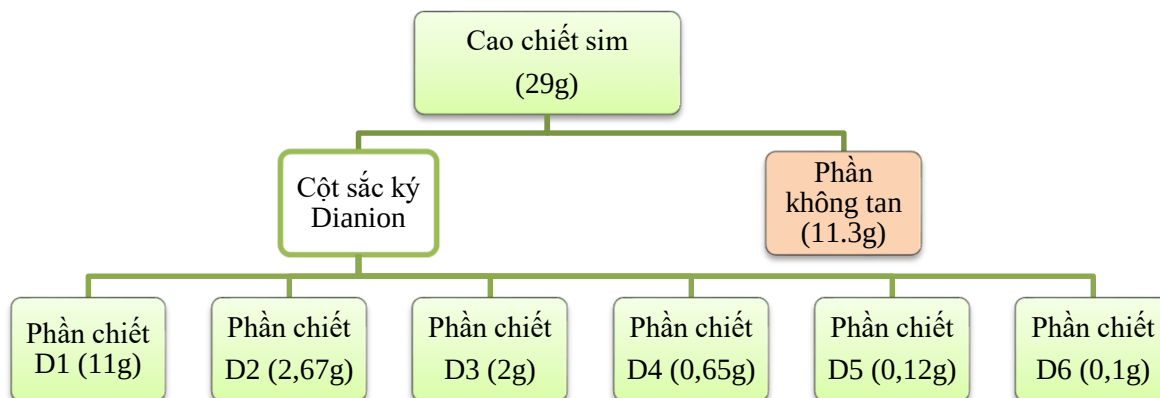
Hình 2.2. Quy trình phân lập PDC và làm giàu tannin từ DCS

a) Quy trình phân lập các PDC từ DCS

Hàm lượng rắn của DCS được xác định bằng cách lấy 1L DCS (tương đương với 1000 g lá sim trong 1000 ml) cất quay loại dung môi và sấy đến khối lượng không đổi ở 70-80 °C, cân xác định khối lượng rắn còn lại. Kết quả thu được tỉ lệ hàm lượng rắn của DCS so với nguyên liệu ban đầu là 4,66 % (46,6g/L).

Để bảo quản và sử dụng lâu dài, DCS được cất loại nước tại áp suất thấp tạo thành cao chiết sim.

Hòa tan lượng cao chiết sim trên với nước cất ở 90 °C siêu âm ở 70 °C trong 15 phút sau đó lọc tách riêng phần dịch và phần cặn. Quá trình được lặp lại 3 lần ta thu được phần dịch chiết và phần cặn không tan. Dịch chiết này được phân lập bằng cột Dianion HP-20 thu được 06 phân đoạn chiết ký hiệu D1÷D6. Quy trình được thể hiện ở hình 2.3.



Hình 2.3. Phân lập các phân đoạn chiết từ DCS

❖ *Mô tả chung về phương pháp sắc ký cột Dianion được sử dụng:*

- Sàng lọc hóa thực vật của dịch chiết sim: sử dụng phương pháp sắc ký lớp mỏng (TLC) để nhận biết một cách định tính về sự có mặt của các lớp chất trong các phần chiết; đánh giá sơ bộ số lượng vật chất; và khảo sát, lựa chọn các hệ dung môi phù hợp để tăng cường khả năng phân tách các phần chiết bằng sắc ký cột. Một số thuốc thử thường dùng để phát hiện vật chất trong sắc ký lớp mỏng:

+ Thuốc thử vanilin/ axit sunfuric (15 g vanillin 250 ml cồn, 2,5 ml H_2SO_4 đặc): khi phun trên lớp mỏng thường cho các vết chất màu tím, tím hồng, tím đậm, đỏ, hồng, vàng, xanh..., chỉ ra sự có mặt của các tecpenoit hoặc flavanoit.

+ Thuốc thử Dragendoff-Munier: Các vật chất alkaloid trên thường cho màu da cam.

+ Thuốc thử FeCl_3 (FeCl_3 5% trong etanol): Các vật chất flavanoit thường cho màu xanh đen, nâu.

+ Thuốc thử CAM: 5 g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, 25 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 50 ml H_2SO_4 đặc, 450 ml H_2O – được sử dụng để phát hiện các hợp chất đa nhóm hydroxy và cacbonyl.

- Chuẩn bị cột: Dùng cột thủy tinh có khóa, đường kính 4 cm, cho hạt Dianion được chuẩn bị trước vào tới độ cao khoảng 60 cm, dùng nước cất thêm vào và mở khóa cho chảy khoảng 10 phút để ổn định cột.

- Chạy sắc ký cột (LC): Sau khi chuẩn bị cột, đưa dung dịch thu được lên cột, điều chỉnh bề mặt dung dịch sát bề mặt hạt Dianion. Tiến hành chạy cột bằng hệ dung môi nước cất một lần và metanol với tỉ lệ MeOH: H₂O thay đổi từ 0:100; 20:80; 40:60; 60:40; 80:20; 100:0. Các phân đoạn chiết (PDC) được thu lại dựa trên thay đổi tỉ lệ hệ dung môi nước và methanol. Sau khi thu các PDC, cất loại dung môi bằng máy cất quay chân không thu được các khối lượng cao chiết khác nhau.



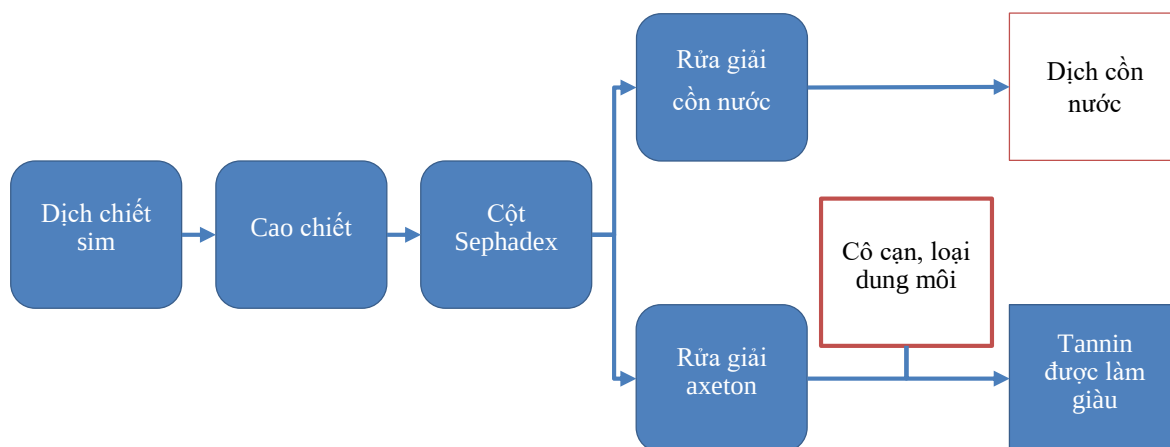
Hình 2.4. Kỹ thuật và thiết bị phân lập PDC: Sắc ký cột Dianion, cất quay chân không, sắc ký lớp mỏng

b) Quy trình làm giàu tannin từ dịch chiết sim

Nghiên cứu đầu tiên về phương pháp tách tannin bằng cột Sephadex được thực hiện từ năm 1975 [114]. Quy trình tách và làm giàu tannin được tiến hành theo phương pháp của Hagerman, A.E. và cộng sự [115-117], trong đó, tannin được tiến hành tách và làm giàu bằng phương pháp sắc ký sử dụng chất hấp phụ Sephadex LH-20. Chất hấp phụ Sephadex LH 20 sẽ hấp phụ tannin trong dung môi cồn và giải phóng tannin trong dung môi axeton. Các bước thực hiện như sau:

- Chuẩn bị cột tách với chất hấp phụ Sephadex và dung môi còn 80 %
- Hòa tan các hỗn hợp chất cần tách với cồn và đưa lên cột Sephadex
- Dùng cồn làm dung môi chạy cột nhằm tách loại các phần không phải tannin
- Dùng axeton để rửa giải phần tannin còn lại trên cột tách.

Quy trình làm giàu tannin được mô tả tại Hình 2.5 dưới đây:



Hình 2.5. Quy trình làm giàu tannin từ DCS

Tannin được định tính bằng các thuốc thử đặc trưng như FeCl_3 , gelatin, chì axetat hoặc dung dịch nước Br_2 nhằm xác định sự có mặt của các tannin thủy phân hoặc tannin ngưng tụ.

a. Phương pháp định lượng tannin

Tannin trong dịch chiết sim được định lượng dựa theo phương pháp của Kumazawa và cộng sự [118] sử dụng phương pháp chuẩn độ với KMnO_4 và chỉ thị indigo carmin.

Các bước thực hiện như sau:

Hòa tan mẫu DCS với nước cất, lọc lấy dịch trong. Lấy 10ml dung dịch này (tương đương khoảng 0,01 g tannin) thêm vào dung dịch 25ml dung dịch indigo carmin trong môi trường axit (1 g indigo carmin, 50 ml H_2SO_4 đặc, định mức với nước cất tới 1 L). Pha loãng dung dịch này với 500 ml nước cất đến khi thu được dung dịch trong, chuẩn độ với dung dịch KMnO_4 0,04 N cho đến khi có màu vàng nhạt. Thể tích KMnO_4 0,04 N tiêu tốn là a (ml).

Lấy 60 ml dịch trong nêu trên, thêm 25 ml dung dịch gelatin. Lắc đều, để kết tủa trong 15 phút và lọc. Lấy khoảng 50 ml dịch lọc, thêm 20 ml dung dịch indigo carmin nêu trên, pha loãng với 500 ml nước cất. Chuẩn độ với dung dịch KMnO_4 0,04 N cho đến khi có màu vàng nhạt. Thể tích KMnO_4 0,04 N tiêu tốn là b (ml).

Công thức tính tỉ lệ % tannin có trong 1g mẫu như sau:

$$X\% = \frac{(a-b) \cdot k \cdot V \cdot 100}{v \cdot c} \quad (1.1)$$

Trong đó: a: thể tích (ml) KMnO_4 bình thí nghiệm

b: thể tích (ml) KMnO_4 bình đối chứng

k: hệ số quy đổi: 1 ml KMnO_4 0,1N tương đương 0,0042g
tannin

V: tổng thể tích mẫu phân tích (100ml)

v: thể tích dịch thí nghiệm (ml)

c: khối lượng mẫu phân tích (g)

2.3.2 *Đánh giá khả năng UCAM của dịch chiết sim*

❖ Tiến hành đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của thép trong các môi trường axit HCl 1M và H_2SO_4 0,5M, bằng các phương pháp chính sau:

- Phương pháp đo tổn hao khối lượng, mẫu thép sử dụng được xử lý theo tiêu chuẩn ISO 8407:1991;

- Phương pháp điện hóa: phân cực tuyến tính, phân cực thể động và phương pháp tổng trở để đo các thông số ăn mòn (I_{corr} , E_{corr}), điện trở phân cực R_p và điện trở chuyển điện tích R_{ct} .

❖ Quá trình thí nghiệm gồm các bước tiến hành như sau:

- Điều kiện tiến hành các phép đo điện hóa và tổn hao khối lượng: các phép đo được tiến hành ở nhiệt độ phòng 25°C trong các môi trường axit H_2SO_4 0,5 M và HCl 1 M.

- Chuẩn bị dung dịch thử nghiệm: Chuẩn bị các mẫu dung dịch đo trong hai môi trường H_2SO_4 0,5 M và HCl 1 M có chứa dịch chiết sim (DCS), phân đoạn chiết sim (PDC), tannin với nồng độ khác nhau được ký hiệu như bảng dưới đây:

Bảng 2.3. Bảng ký hiệu mẫu nghiên cứu

Mẫu	Môi trường	Nồng độ ức chế sử dụng (% thể tích)							
		0	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10
DCS	H_2SO_4 0,5 M	A	S1A	S2A	S3A	S4A	S5A	S6A	S7A
PDC 1	H_2SO_4 0,5 M		D11A	D12A	D13A	D14A	D15A	D16A	D17A
PDC 2	H_2SO_4 0,5 M				D23A				
PDC 3	H_2SO_4 0,5 M				D33A				
PDC 4	H_2SO_4 0,5 M				D43A				
PDC 5	H_2SO_4 0,5 M				D53A				
PDC 6	H_2SO_4 0,5 M				D63A				
Tannin	H_2SO_4 0,5 M		T1A				T5A	T6A	T7A
DCS	HCl 1 M	H	S1H	S2H	S3H	S4H	S5H	S6H	S7H

2.3.2.1 Đánh giá bằng phương pháp tổn hao khối lượng

a) Chuẩn bị mẫu thép

Mẫu thép CT3 tấm được cắt thành các miếng thép có kích thước 5 cm². Bề mặt làm việc được mài bằng giấy nhám từ thô đến mịn (240, 400, 800, 1000, 2000), rửa sạch bằng nước cất, tráng axeton, sấy khô và để ổn định trước khi sử dụng.

b) Lựa chọn chế độ thử nghiệm

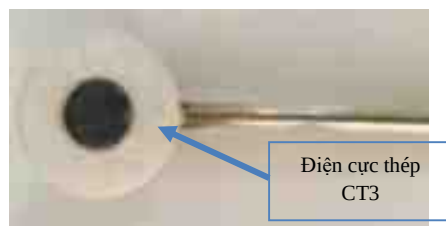
- Thời gian thử nghiệm: tổng thời gian ngâm mẫu là 24h chia thành các mốc theo dõi: sau 2 giờ, 4 giờ, 8 giờ, 12 giờ và 24 giờ.

- Sau mỗi mốc thời gian, mẫu được tiến hành làm sạch lớp sản phẩm ăn mòn bằng cách rửa dưới dòng nước chảy, chải sạch bằng bàn chải mềm, tráng axeton, sấy và để khô trong bình hút ẩm, cân đánh giá tổn hao khối lượng.

2.3.2.2 Đánh giá khả năng UCAM bằng phép đo điện hóa

a) Chuẩn bị điện cực thép trong phép đo điện hóa

Mẫu thép nghiên cứu là mẫu thép CT3 hình tròn, thiết diện 1cm² được đặt trong khuôn điện cực Teflon có diện tích điện cực làm việc cố định trong các phép đo điện hoá. Hình ảnh điện cực đo được minh họa như Hình 2.6 dưới đây:



Hình 2.6. Điện cực thép CT3 sử dụng trong các phép đo điện hóa

Các điện cực thép được mài bằng giấy nhám từ thô đến mịn (240, 400, 800, 1000, 2000), rửa sạch bằng nước cất, tráng axeton, sấy khô và để ổn định trước khi sử dụng.

b) Chế độ thử nghiệm

Đo điện trở phân cực được thực hiện như sau:

- quá thế $\eta = E - E_{\text{corr}}$ được chọn là ± 25 mV,
- tốc độ quét 0,1 mV/s,
- quét 1 chu kỳ,

Từ kết quả ghi được dưới dạng đường thu được đường dòng - thế (I/E) gần như hoàn toàn tuyến tính, dòng ăn mòn i_{corr} tính từ độ dốc của đường tuyến tính theo đồ thị.

2.4 Phương pháp nghiên cứu

2.4.1 Phương pháp tổn hao khối lượng

Phương pháp tổn hao khối lượng xác định tốc độ ăn mòn dựa vào sự thay đổi khối lượng của mẫu nghiên cứu trước và sau khi ngâm trong dung dịch nghiên cứu [94]. Mẫu thép tấm sau khi được xử lý đạt tiêu chuẩn sẽ được cân khối lượng bằng cân phân tích và ghi lại giá trị (m_0). Sau đó, mẫu thép sẽ được ngâm trong dung dịch ăn mòn có và không có chứa chất ức chế, định kỳ mỗi mốc thời gian sẽ được lấy ra, tẩy sản phẩm ăn mòn theo tiêu chuẩn ISO 8407:1991, cân khối lượng và ghi lại giá trị (m_1). Chênh lệch về khối lượng mẫu trước và sau khi ngâm được tính dựa theo giá trị trung bình sau 03 lần thí nghiệm.

Tốc độ ăn mòn của một mẫu được tính theo công thức:

$$\Delta m/S = (m_0 - m_1)/S \text{ (mg/cm}^2\text{)} \quad (2.1)$$

Trong đó:

- Δm : tổn hao khối lượng (mg)
- $\Delta m/S$: tổn hao khối lượng trên diện tích mẫu thử (mg/cm^2)
- m_1 : khối lượng mẫu sau khi ngâm tại từng thời điểm (mg)
- m_0 : khối lượng mẫu ban đầu (mg)

Tốc độ ăn mòn tính theo độ tổn hao khối lượng theo công thức:

$$v_m = \Delta m/S \cdot t \quad (\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}) \quad (2.2)$$

Trong đó:

- $\Delta m/S$: tổn hao khối lượng trên tiết diện mẫu thử (g/cm^2)
- t : thời gian ngâm mẫu (h)

2.4.2 Phương pháp điện hóa

Phương pháp điện hóa đánh giá mức độ ăn mòn dựa trên các thông số ăn mòn (J_{corr} , E_{corr}) và điện trở phân cực R_p của các mẫu trong môi trường ăn mòn. Thông số động học ăn mòn quan trọng nhất là dòng ăn mòn J_{corr} , từ đó có thể tính được tốc độ ăn mòn trong hệ đo. Hệ số Tafel, β_a và β_c có ý nghĩa quan trọng trong nghiên cứu cơ chế và động học quá trình ăn mòn. Các phương pháp điện hóa nghiên cứu ăn mòn được sử dụng bao gồm: Phương pháp xác định thế ăn mòn E_{corr} , phương pháp phân cực thế động (Potentiodynamic Polarization), phương pháp tổng trở (EIS).

2.4.2.1 Phương pháp đo thế ăn mòn E_{corr} theo thời gian

Phương pháp này còn được gọi là phép đo thế ổn định, phép đo thế oxy hóa khử dung dịch, phép đo thế mạch hở hay phép đo thế nghỉ, 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 nào, người ta có thể đo thế của mẫu (so với một điện cực so sánh) và gọi là thế ăn mòn E_{corr} . So sánh giá trị thế ăn mòn E_{corr} đo được với giá trị thế trên giản đồ điện thế (E) và pH của Pourbaix để suy đoán khả năng xảy ra ăn mòn. Phương

pháp này không đem lại thông tin về tốc độ ăn mòn nhưng cho phép dự đoán về quá trình khống chế sự ăn mòn.

2.4.2.2 Phương pháp phân cực thế động (PDP)

Phân cực thế động là xác định đặc tính phân cực bằng cách vẽ đường đáp ứng dòng như một hàm của thế áp vào. Dòng đo được có thể biến thiên nhiều lần, thường người ta vẽ đường bán logarit của dòng với thế. Từ dòng đo được xác định được các thông số động học, một số thông tin về quá trình ăn mòn. Hai phương pháp thường dùng trong kỹ thuật PDP là đo điện trở phân cực và ngoại suy Tafel.

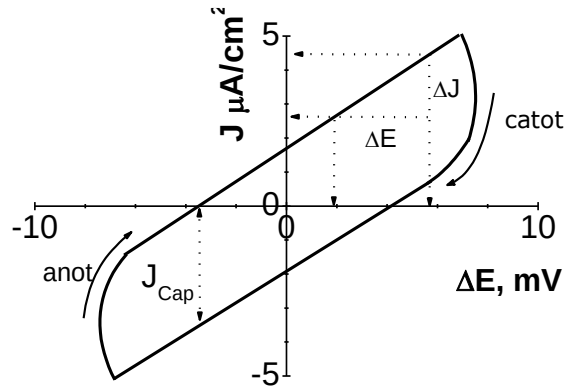
➤ *Đánh giá ăn mòn bằng phương pháp điện trở phân cực R_p*

Nguyên tắc chung của phương pháp là để xác định dòng ăn mòn J_{corr} cần xác định hằng số B, điện trở phân cực R_p .

- Xác định điện trở phân cực R_p : điện trở phân cực R_p , thường được sử dụng cho nghiên cứu ăn mòn kim loại, khác với R_{ct} là điện trở chuyển điện tích trong phép đo tổng trở điện hóa, R_p có thể xác định bằng nhiều phương pháp:

+ Phương pháp phân cực tĩnh: Ở khoảng điện thế phân cực đủ nhỏ $\Delta E = E - E_{\text{corr}}$ biến thiên trong khoảng $\pm 0,5$ mV đến ± 10 mV, quan hệ giữa dòng phân cực đo được (i_d) và điện thế phân cực (η) được coi là tuyến tính. Trong suốt quá trình phân cực, đặc điểm điện hoá của hệ ăn mòn được bảo toàn, có thể coi đây là một dạng phân cực không phá huỷ điện cực.

+ Phương pháp phân cực động: Để khắc phục một phần những nhược điểm của đo phân cực tĩnh, phân cực vòng (cyclic voltammetry) với vận tốc quét v (mV/s) được sử dụng. Do ΔE có giá trị nhỏ nên đường J/E là tuyến tính, trong đó cần lưu ý loại bỏ tác động của dòng điện dung (capacitive current). Sơ đồ tương quan $J - \Delta E$ với ΔE nhỏ gồm hai nhánh anot và catot được giới thiệu trong hình 2.7. Có thể dễ dàng xác định dòng điện dung J_{cap} , và bằng cách tính $R_p = \Delta E / \Delta J$ (trong hình vẽ) có thể hạn chế đến mức tối thiểu tác động của điện dung đến kết quả đo.



Hình 2.7. Sơ đồ đường J/E để xác định R_p

Dựa trên quan hệ tuyến tính giữa dòng đo được (i_d) và η , giá trị điện trở phân cực R_p được xác định như sau:

$$i_d = i_{corr} zF/RT \quad (2.3)$$

Điện trở phân cực R_p tại lân cận điện thế ăn mòn được tính dựa theo công thức Stern Geary:

$$R_p = B/i_{corr} \quad (2.4)$$

Trong đó:

- R_p : điện trở phân cực
- B : hằng số Tafel của hệ điện hóa
- i_{corr} : dòng ăn mòn

Mặt khác, dựa trên giá trị đo được theo đường dòng - thế tuyến tính (J/E), có thể tính được giá trị của R_p theo công thức

$$R_p = \Delta E / \Delta J \quad (2.5)$$

Hằng số Tafel của hệ điện hóa được xác định dựa theo công thức

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \quad (2.6) \quad \text{Trong đó: } \beta_c, \beta_a \text{ là độ dốc của đường cong phân cực}$$

tại các nhánh catot, anot.

Từ các công thức (2.4), (2.5), (2.6), giá trị dòng ăn mòn xác định được theo công thức:

$$i_{corr} = B/R_p \quad (2.7)$$

Hiệu suất ức chế theo điện trở phân cực ($H_{Rp}\%$) được tính theo công thức

$$H_{Rp}\% = (R_p^i - R_p^0) / R_p^i * 100 \quad (2.8)$$

Trong đó: R_p^i : điện trở phân cực của mẫu có chứa ức chế với nồng độ khác nhau;

R_p^0 : điện trở phân cực của mẫu không chứa ức chế;

Hiệu suất ức chế tính theo dòng ăn mòn ($H_{J_{corr}}\%$) được tính theo công thức

$$H_{J_{corr}\%} = (J^0 - J^i)/J^0 * 100 \quad (2.9)$$

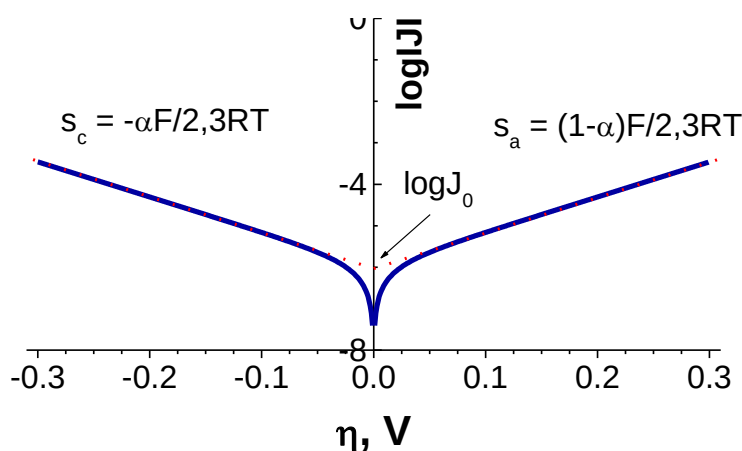
Trong đó: J^i : mật độ dòng ăn mòn của mẫu có chứa ức chế với nồng độ khác nhau;

J^0 : mật độ dòng ăn mòn của mẫu so sánh

Nhược điểm của phương pháp phân cực tĩnh: nếu hệ đo có độ ổn định không cao sẽ gây sai số lớn khi tính R_p . Khi đó, do giá trị E_{corr} biến động mạnh dẫn tới giá trị điện thế phân cực thực tế khác với điện thế áp lên mẫu. Trong hệ ăn mòn phức tạp, dòng phân cực J không ổn định theo thời gian, mà có thể tăng hoặc giảm tùy theo mức độ hoạt hoá và thụ động của hệ hoặc hấp phụ đặc biệt lên bề mặt điện cực.

➤ *Phương pháp ngoại suy Tafel:*

Đường Tafel là phương pháp hữu ích để đánh giá và xác định các thông số động học của phản ứng điện cực. Thông thường đường Tafel hoàn chỉnh gồm có hai nhánh anot và catot, với hai độ dốc s là catot $s_c = -\alpha F/2,3RT$ và anot $s_a = (1-\alpha)F/2,3RT$. Tiếp tuyến của hai nhánh anot và catot đều cho kết quả ngoại suy đến $\eta=0$ là giá trị $\log J_0$ (Hình 2.8).



Hình 2.8. Đường Tafel cho cả hai nhánh catot và anot

Từ đường Tafel, với độ dốc xác định được, có thể tính được dòng trao đổi J_0 và hệ số chuyển điện tích α .

- Nguyên tắc chung của phương pháp Tafel: đường phân cực được đo cả hai nhánh anot và catot, với điện thế phân cực cho cả hai phía đều đủ lớn để có thể áp dụng công thức Tafel. Trong thực tế thường chọn phân cực trong khoảng $-250\text{mV} < \Delta E < 250\text{mV}$ tùy theo hệ ăn mòn. Có thể chọn ΔE trong khoảng $\pm 150\text{mV}$ đối với hệ ăn mòn thông thường. Từ kết quả đo phân cực Tafel thường thiết lập đồ thị Tafel theo dạng $\log J - \Delta E$ (hay $\log J - \eta$).

- Hằng số B:

+ Xác định B bằng phương pháp khối lượng: Hệ số B được coi là đặc trưng cho mỗi hệ ăn mòn, thường được xác định bằng thực nghiệm theo phương pháp khối lượng. Từ đường cong tổn hao khối lượng Δm theo t có thể xác định được tốc độ ăn mòn, từ đó theo định luật Faraday có thể tính được J_{corr} , và trên cơ sở giá trị R_p đo được sẽ xác định được hằng số thực nghiệm B đặc trưng cho hệ.

+ Xác định B từ hệ số Tafel β_a và β_c : Trên cơ sở đường Tafel thực nghiệm xác định hệ số Tafel thực nghiệm β_a và β_c . sau đó tính được hệ số B theo công thức

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \quad (2.10)$$

Giá trị nghịch đảo của hệ số Tafel β_a và β_c trên hai nhánh anot và catot chính bằng độ dốc của đường Tafel trên mỗi nhánh tương ứng. Có hai phương pháp xác định hệ số Tafel:

+ Phương pháp thực nghiệm: dựa trên việc xác định cặp giá trị $\Delta \log J - \Delta E$ trên mỗi nhánh đường Tafel bằng ước lượng, từ đó tính được độ dốc Tafel bằng $\Delta \log J / \Delta E$.

+ Phương pháp tuyến tính hoá theo phương trình:

$$\log J = a + b \cdot \Delta E \quad (2.11)$$

Trong đó: a là hệ số

b là độ dốc Tafel

Theo đó, giá trị hệ số góc của đường Tafel được xác định chính xác hơn. Tuy nhiên giá trị Tafel xác định được ít nhiều vẫn còn phụ thuộc vào khoảng chọn ΔE .

Các hằng số thực nghiệm trong phương trình Tafel là a và b được xác định, đối với nhánh catot là:

$$a = \frac{2,303RT}{\alpha F} \log j_0 \quad ; \quad b = -\frac{2,303RT}{\alpha F} \quad (2.12)$$

và nhánh anot là

$$a = -\frac{2,303RT}{(1-\alpha)F} \log j_0 \quad ; \quad b = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)F} \quad (2.13)$$

Trong thực tế thường sử dụng logarit cơ số 10, vẽ đồ thị $\log J$, $-\eta$, gọi là đồ thị Tafel hoặc đường cong Tafel, hay giản lược là đường Tafel (Hình 2.8).

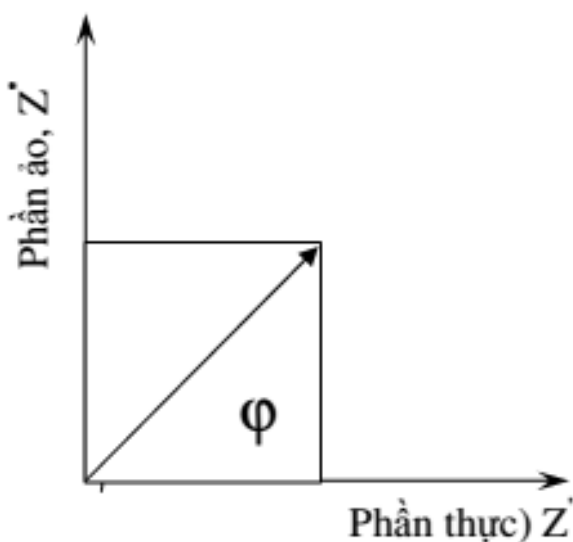
2.4.2.3 Phương pháp tổng trở điện hóa (EIS)

Tổng trở điện hóa (Electrochemical Impedance Spectroscopy - viết tắt là EIS) được sử dụng phổ biến nhằm đánh giá quá trình ăn mòn và ức chế ăn mòn thông qua các tham số điện trở chuyển điện tích (R_{ct}) và điện dung lớp kép (C_{dl}), là các tác nhân chính đặc trưng cho độ hoạt động bề mặt tiếp xúc giữa kim loại và môi trường ăn mòn [119]. Đây là một trong những phương pháp nghiên cứu hiện đại có độ chính xác cao sử dụng tín hiệu dòng xoay chiều với tần số f khác nhau và biên độ ΔE (thường là nhỏ 3 - 10 mV) để khảo sát các phần tử điện trở như điện trở trao đổi điện tích R_{ct} ; điện dung C , ví dụ điện dung lớp điện kép C_{dl} , và quá trình khuếch tán W của một quá trình điện hóa trên bề mặt mẫu. Trong đó điện trở đo được có ý nghĩa vật lý là điện trở chuyển điện tích hoặc điện trở phân cực, C là điện dung lớp điện kép đo được (thường tính bằng μF hoặc $\mu F/cm^2$), điện dung màng mỏng trên bề mặt điện cực (thụ động, hấp phụ,...) hoặc lớp phủ (sơn...), đại lượng W là tổng trở Warburg đặc trưng cho quá trình khuếch tán chuyển chất tham gia phản ứng đến hoặc ra khỏi bề mặt điện cực. Các đại lượng trên phụ thuộc vào điện thế phân cực, tần số và biên độ đo.

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 ω nhưng lệch pha một góc φ so với điện thế đưa vào. Trở kháng $Z(\omega)$ là một vector có modul $|Z|$ và góc lệch pha φ và là một hàm phức:

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

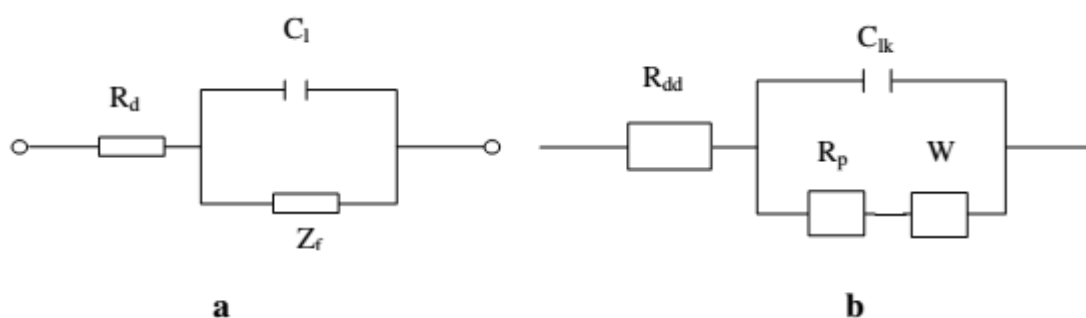
Ta có thể biểu diễn hình học của $Z(\omega)$ trên mặt phẳng phức như hình 2.9



Hình 2.9. Biểu diễn hình học các phần tử phức

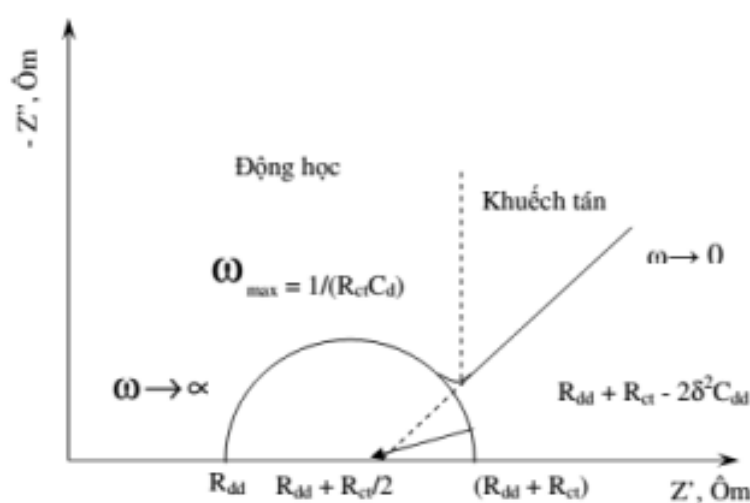
Tổng trở Z của bình điện hóa bao gồm các thành phần như: tổng trở của quá trình Faraday Z_f , điện dung của lớp kép C_{dl} và điện trở dung dịch R_{dd} (hay R_s , R_Ω). Kỹ thuật xử lý toán học cho ta tính được các giá trị C_{dl} , R_{dd} , Z_f ... và cho đến các thông số động học cuối cùng của hệ điện hóa (i_0 , k_0 , D ...). 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 2.10a. 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 2.10b)



Hình 2.10. Mạch tương đương trong phổ tổng trở

Biểu diễn tổng trở trên mặt phẳng phức – Giải đồ Nyquist



Hình 2.11. Tổng trở trên mặt phẳng phức

Hình 2.11 cho thấy rất rõ: ở tần số cao chỉ có điện trở dung dịch ở trục thực của tổng trở, ở tần số rất thấp thì điện trở phân cực cũng đóng góp vào tổng giá trị đo được trên trục thực. Mặt khác, điện trở dung dịch biểu diễn gần như không đổi trong tổng trở tại mọi tần số.

Tương tự với phương pháp điện trở phân cực, hiệu suất ức chế theo điện trở chuyển điện tích ($H_{R_{ct}}\%$) được tính theo công thức

$$H_{R_{ct}}\% = (R_{ct}^i - R_{ct}^0)/R_{ct}^i * 100 \quad (2.14)$$

Trong đó: R_{ct}^i : điện trở chuyển điện tích của mẫu có chứa ức chế với nồng độ khác nhau;

R_{ct}^0 : điện trở chuyển điện tích của mẫu không chứa ức chế;

2.4.3 Phương pháp phổ hồng ngoại

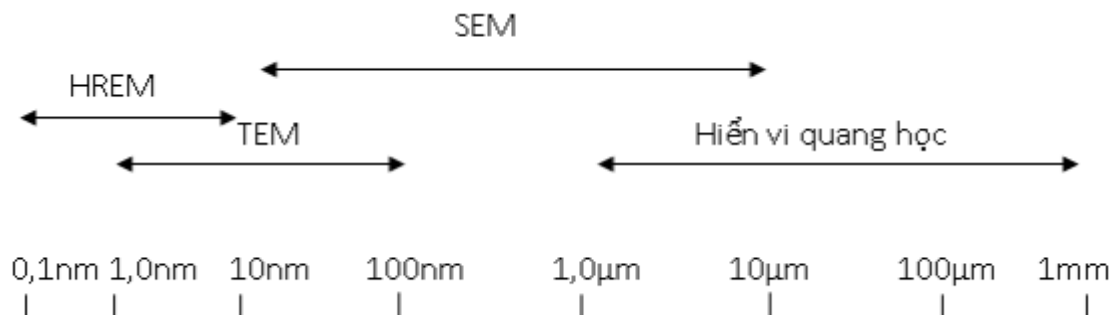
Phân tích phổ hồng ngoại (IR) [120] ta xác định được vị trí của vân phổ và cường độ, hình dạng của vân phổ. Phổ hồng ngoại thường được ghi dưới dạng đường cong sự phụ thuộc của phần trăm truyền qua ($100I_o/I$) vào số sóng ($\nu = \lambda^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Sự hấp thụ của các nhóm nguyên tử được thể hiện bởi những vân phổ ứng với các đỉnh phổ ở các số sóng xác định. Phương pháp phổ hồng ngoại được sử dụng trong nghiên cứu để xác định sự tồn tại của các nhóm chức chính có trong các hợp chất hữu cơ. Dựa theo cường độ để xác định sự tồn tại của các nhóm liên kết trong phân tử. Sự chuyển dịch của số sóng đặc trưng và thay đổi cường độ phản ánh sự dao động và tương tác giữa các nhóm liên kết cạnh nhau trong phân tử.

2.4.4 Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM

Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) giúp quan sát ảnh chụp bề mặt các đối tượng cực nhỏ để đánh giá cấu trúc nhờ độ phóng đại đến hàng chục vạn lần. Nguyên tắc của phương pháp hiển vi điện tử quét là dùng chùm điện tử quét lên bề mặt mẫu vật và thu lại chùm tia phản xạ. Qua việc xử lý chùm tia phản xạ này, có thể thu được những thông tin về hình ảnh bề mặt mẫu để tạo ảnh của mẫu nghiên cứu.

Căn cứ vào độ phân giải của kính hiển vi điện tử có thể phân loại theo hình 2.12.

Cơ sở của phương pháp: Trong kính hiển vi điện tử mẫu bị bắn phá bởi chùm tia điện tử có độ hội tụ cao. Nếu mẫu đủ mỏng ($< 200\text{nm}$) chùm tia sẽ xuyên qua mẫu, sự thay đổi của chùm tia khi qua mẫu sẽ cho những thông tin về các khuyết tật, thành phần pha của mẫu, đó là kỹ thuật hiển vi điện tử xuyên qua (TEM). Khi mẫu dày hơn thì sau khi tương tác với bề mặt tia điện tử thứ cấp sẽ đi theo hướng khác. Các điện tử thứ cấp này sẽ được thu nhận và chuyển đổi thành hình ảnh (ảnh hiển vi điện tử quét SEM).



Hình 2.12. Dải làm việc của các loại hiển vi điện tử và quang học

Ưu điểm của phương pháp SEM là có thể thu được bức ảnh ba chiều rõ nét và không đòi hỏi khâu chuẩn bị mẫu quá phức tạp. Tuy nhiên phương pháp này cho độ phóng đại nhỏ hơn phương pháp TEM.

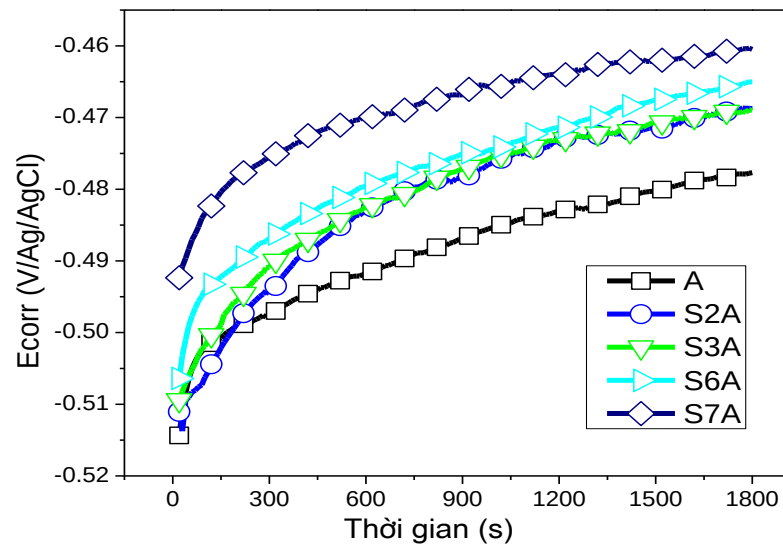
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết sim trong axit H_2SO_4 0,5 M

Dựa trên một số kết quả nghiên cứu đã được công bố về khả năng ức chế ăn mòn kim loại của chè thái nguyên [3, 5-8, 121], môi trường axit H_2SO_4 đã được lựa chọn để tiến hành nghiên cứu đánh giá khả năng ức chế ăn mòn (UCAM) của dịch chiết sim (DCS) đối với thép CT3. Khả năng UCAM của dịch chiết sim (DCS) đối với thép trong môi trường axit H_2SO_4 được đánh giá dựa trên tốc độ ăn mòn của nền thép khi có mặt và không có mặt DCS ở các nồng độ khác nhau. Phương pháp điện hóa đã được sử dụng để đánh giá nhanh xu thế ăn mòn và ức chế của hệ nghiên cứu.

3.1.1 Điện thế ăn mòn E_{corr} của dịch chiết sim

Khi nghiên cứu chất ức chế, điện thế ăn mòn của kim loại trong dung dịch có và không có chất ức chế được đo và so sánh có thể cho biết phần nào cơ chế ức chế. Ngoài ra, sự thay đổi của điện thế ăn mòn theo thời gian có thể cho biết thời điểm chất ức chế có tác dụng ổn định đối với kim loại khảo sát. Điện thế ăn mòn E_{corr} dịch chuyển về phía dương hơn có thể do quá trình anot bị kìm hãm hoặc quá trình catot trở nên dễ dàng hơn. Điện thế ăn mòn dịch chuyển về phía âm hơn khi xảy ra một trong các trường hợp: quá trình anot xảy ra dễ dàng (hòa tan kim loại) hoặc quá trình catot bị kìm hãm (không tạo thụ động). Để làm rõ nguyên nhân của sự dịch chuyển điện thế ăn mòn cần phải kết hợp với các phương pháp khác như đo đường cong phân cực. Điện thế ăn mòn E_{corr} của mẫu thép nhúng trong các dung dịch, được đo theo thời gian đến giá trị ổn định. Đồ thị điện thế ăn mòn của thép khi có mặt và không có mặt DCS trong môi trường axit H_2SO_4 0,5 M được thể hiện ở hình 3.1 sau:



Hình 3.1. Điện thế ăn mòn (E_{corr}) trong H_2SO_4 0,5M có DCS nồng độ 0-10%

Điện thế ăn mòn E_{corr} ở các phép đo đều dương hơn -620 mV, theo giản đồ Pourbaix, mẫu thép CT3 nằm trong vùng bị ăn mòn. Nhìn chung, điện thế ăn mòn E_{corr} khi có mặt DCS bị chuyển dịch về phía dương hơn so với trong môi trường axit không có chứa DCS, sự dịch chuyển về điện thế ăn mòn dương hơn xảy ra chủ yếu do hấp phụ chất ức chế, thể hiện sự kìm hãm, ngăn cản quá trình ăn mòn về mặt nhiệt động học. Ở hầu hết các dung dịch nghiên cứu, điện thế ăn mòn có xu hướng biến đổi tương tự như nhau, quá trình biến đổi gồm có giai đoạn đầu dịch chuyển rất mạnh điện thế từ phía âm (khoảng -500 mV) về phía dương hơn (-460 mV) và giai đoạn ổn định điện thế, trong đó biến thiên điện thế giảm mạnh, sự chênh lệch và xu hướng dịch chuyển điện thế về phía dương vẫn xảy ra nhưng cường độ ít hơn nhiều lần. Giai đoạn đầu diễn ra trong khoảng thời gian từ lúc bắt đầu ngâm mẫu ($t = 0$ s) cho tới $t = 450$ s, sau đó điện thế ăn mòn thay đổi ít dần và hệ bắt đầu ổn định sau 1800 s. Điện thế ăn mòn dịch chuyển về phía dương hơn có thể do quá trình anot bị kìm hãm hoặc quá trình catot tăng cường. So với mẫu axit đối chiếu, điện thế ăn mòn của các mẫu có chứa DCS đều dịch chuyển về phía dương hơn, sự dịch chuyển điện thế ăn mòn E_{corr} của các mẫu nằm trong khoảng 25 mV.

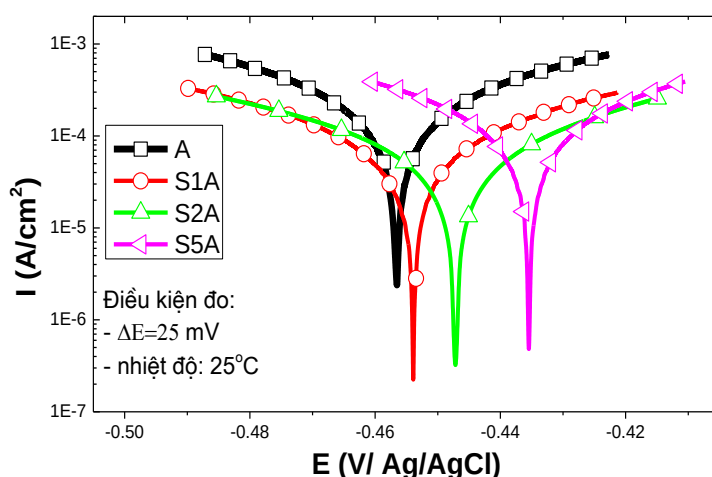
Với các mẫu DCS trong môi trường H_2SO_4 0,5 M, diễn biến của quá trình

chuyển dịch điện thế ăn mòn tuân theo quy luật chung, khi có mặt chất ức chế, thế ăn mòn chuyển dịch về phía dương hơn. Tuy vậy, biên độ dịch chuyển không quá lớn, nằm trong khoảng 25 mV.

3.1.2 Phương pháp phân cực tuyến tính

Khả năng UCAM của DCS đối với thép trong môi trường axit H_2SO_4 được khảo sát sơ bộ bằng phương pháp phân cực tuyến tính, dựa trên mối tương quan tỉ lệ nghịch giữa tốc độ ăn mòn nền thép và điện trở phân cực (R_p) để tính toán và so sánh hiệu suất ức chế dựa trên giá trị điện trở phân cực.

Để xác định R_p cần đo độ dốc tại điện thế ăn mòn E_{corr} của đường cong phân cực tại khoảng điện thế ΔE nhỏ xung quanh của điện thế ăn mòn ($E_{am} \pm 25$ mV), khi đó có thể coi đường cong phân cực là tuyến tính. Đường phân cực tuyến tính dạng $\log|i|/E$ của thép trong hệ dung dịch có và không có DCS ở hàm lượng khác nhau được thể hiện ở hình 3.2 sau.



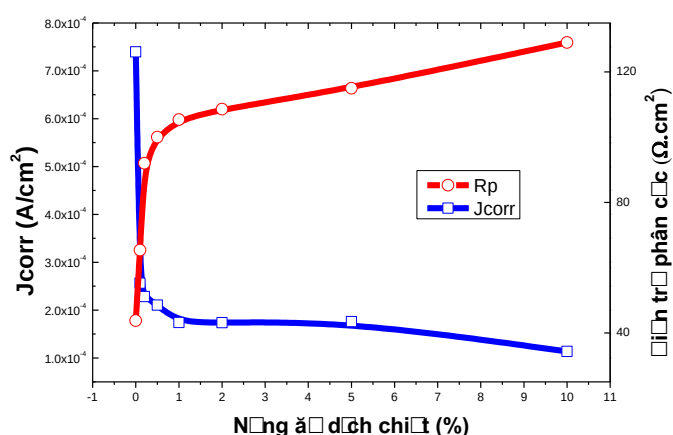
Hình 3.2. Đường phân cực tuyến tính dạng $\log|i|/E$ trong H_2SO_4 0,5 M (A) và axit có 0,1%; 0,2%; 2% DCS (S1A, S2A, S5A)

Trong môi trường H_2SO_4 0,5 M, mật độ dòng ăn mòn có xu hướng giảm khi tăng hàm lượng DCS. Ở khoảng hàm lượng DCS sử dụng thấp, dòng ăn mòn giảm và đạt ổn định với các nồng độ từ 0,2%-5%. Dòng ăn mòn có giá trị thấp nhất ở hàm lượng 10% DCS. Nhìn chung, trong môi trường axit H_2SO_4 0,5M, mật độ dòng ăn mòn giảm khi tăng hàm lượng DCS. Giá trị thông số điện hóa thu được bằng phương pháp phân cực tuyến tính được biểu hiện trên bảng 3.1 sau.

Bảng 3.1 Giá trị mật độ dòng ăn mòn và điện trở phân cực của thép trong H₂SO₄ 0,5M theo nồng độ DCS

Mẫu	Điện thế ăn mòn E_{corr} (mV)	Mật độ dòng ăn mòn J_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Hiệu suất H_{Jcorr} (%)	Điện trở phân cực R_p (Ohm)
A	-456,57	739,682	0	43,80
S1A	-443,95	256,286	65	65,4
S2A	-445,302	228,23	69	92
S3A	-442,984	210,291	72	100
S4A	-447,281	173,959	76	105,4
S5A	-441,073	173,588	77	108,6
S6A	-450,139	175,928	76	115
S7A	-436,757	113,816	85	129

Tương quan giữa dòng ăn mòn và điện trở phân cực trong môi trường H₂SO₄ 0,5 M được thể hiện tại hình 3.3.

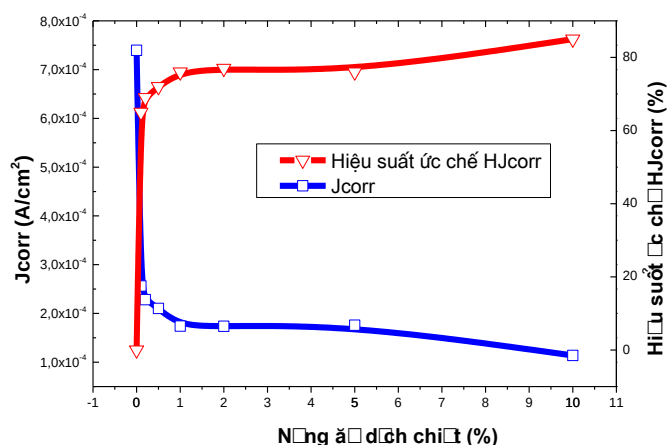


Hình 3.3. Tương quan dòng ăn mòn và điện trở phân cực theo nồng độ DCS trong H₂SO₄ 0,5 M

Có thể thấy, mật độ dòng ăn mòn giảm mạnh khi có mặt DCS ngay cả ở nồng độ thấp 0,1% (mẫu S1A) so với mật độ dòng ăn mòn trong H₂SO₄ 0,5M không có DCS. Khi sử dụng các nồng độ DCS cao hơn, trong khoảng hàm lượng DCS từ 0,2-2%, mật độ dòng ăn mòn có xu hướng giảm chậm lại và tiếp tục giảm khi tăng nồng độ DCS đến 10%. Giá trị mật độ dòng ăn mòn giảm đi cho thấy khi có mặt DCS, tốc độ phản ứng ăn mòn giảm. Dòng ăn mòn tỉ lệ nghịch với giá trị

điện trở phân cực cho thấy tính tương hợp của các phép đo thực nghiệm, phù hợp với lý thuyết điện hóa của Stern-Geary (Hình 3.3).

Từ giá trị điện trở phân cực hay dòng ăn mòn thu được sẽ xác định được hiệu quả bảo vệ của chất ức chế ăn mòn thông qua tính toán hiệu suất ức chế. Tương quan giữa dòng ăn mòn và hiệu suất ức chế được thể hiện tại hình 3.4.



Hình 3.4. Tương quan dòng ăn mòn J_{corr} và hiệu suất ức chế theo nồng độ DCS trong H_2SO_4 0,5 M

Trên cơ sở kết quả tính toán tại bảng 3.1, hiệu suất ức chế tính theo điện trở phân cực đạt từ 65-85 % tùy theo các hàm lượng DCS được sử dụng. Hiệu suất ức chế theo tính toán cho thấy DCS có khả năng hoạt động như một chất ức chế có trong môi trường H_2SO_4 0,5 M. Khi có mặt DCS trong dung dịch ở nồng độ 0,5 %, hiệu suất ức chế đạt 72 %, khi nồng độ đạt 1% thì hiệu suất ức chế đạt 76 % và khi tăng nồng độ DCS thì hiệu suất ức chế tiếp tục tăng tuy nhiên không thay đổi nhiều về giá trị. Cho thấy ở ngưỡng nồng độ 0,5 % DCS thì hiệu suất ức chế đã đạt mức tối ưu.

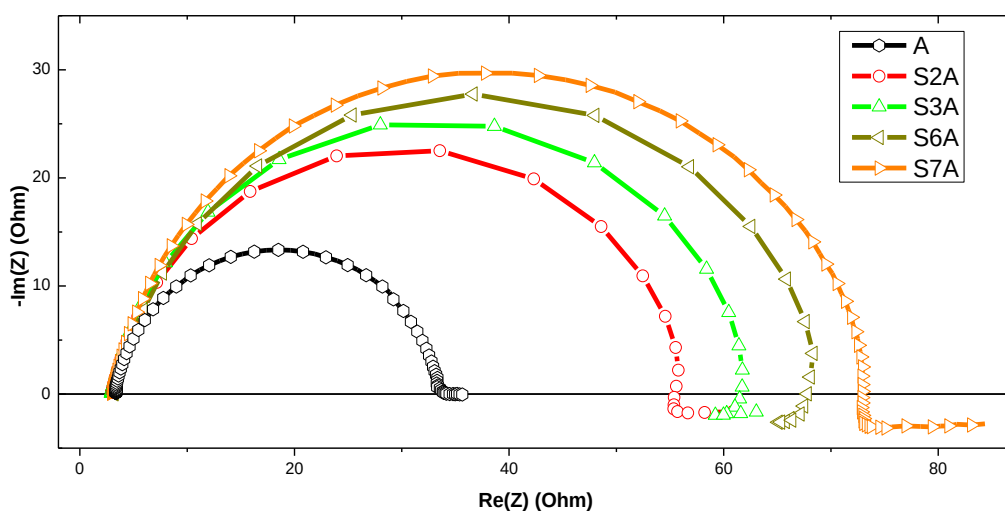
3.1.3 Phương pháp tổng trở điện hóa

Phương pháp tổng trở điện hóa (EIS) được sử dụng phổ biến nhằm đánh giá quá trình ăn mòn và ức chế ăn mòn thông qua các tham số điện trở chuyển điện tích (R_{ct}) và điện dung lớp kép (C_{dl}), là các tác nhân chính đặc trưng cho độ hoạt động bề mặt tiếp xúc giữa kim loại và môi trường ăn mòn [119].

Bản chất của các quá trình điện hóa xảy ra tại một bề mặt điện cực có thể được mô phỏng bởi một mạch điện tương đương. Mạch tương đương thường bao gồm các thành phần mạch tiêu chuẩn (tụ điện, điện trở và cuộn cảm). Có thể có nhiều mạch tương đương để mô tả cho một phép đo, các mô hình mạch khác nhau vẫn có thể sử dụng để mô phỏng dữ liệu thử nghiệm. Trong trường hợp không thể xác định rõ sơ đồ mạch, cần xét tới các yếu tố chính như hằng số pha (CPE)... Một mạch tương đương cần phù hợp với mô hình hóa lý, lấy đó làm cơ sở để tính toán các biểu thức toán học cho tổng trở điện hóa. Các phép đo tổng trở được thực hiện để so sánh độ phù hợp với mô hình, từ đó thu được các giá trị tham số của mạch.

Như vậy, để nghiên cứu về tổng trở trong quá trình ăn mòn của thép trong axit H_2SO_4 0,5 M cần gắn với phép đo phân cực thế động nhằm làm rõ các thông số của hệ nghiên cứu. Do bề mặt không đồng nhất, trên bề mặt điện cực thép hình thành các vi pin điện hóa với các hành vi điện hóa không đồng nhất, phụ thuộc nhiều vào cấu trúc tinh thể, độ nhám tế vi và mật độ phân bố. Do vậy, mô hình phản ứng hòa tan của sắt trong axit phụ thuộc chính vào các trung tâm hoạt động trên bề mặt mà không phụ thuộc nhiều vào quá trình khuếch tán trên bề mặt. Quá trình chuyển điện tích được xúc tác bởi các trung tâm hoạt động trên bề mặt thép được coi là quá trình chính ở ngoài vùng thụ động [119, 122].

Phổ tổng trở Nyquist trong hệ thép/axit H_2SO_4 0,5 M có chứa DCS với các nồng độ khác nhau được trình bày trong hình 3.5.



Hình 3.5. Phổ tổng trở Nyquist trong H₂SO₄ 0,5 M (A), và axit có 0,2%; 0,5%; 5%; 10% DCS (S2A, S3A, S6A, S7A)

Đường cong phổ tổng trở Nyquist có dạng bán cung nén ở vùng tần số cao tương tự nhau ở các phép đo, ở vùng tần số thấp, hình thành một phần cung nằm ở dưới trục thực, với một số hệ đo, phần dưới trục thực này là một đoạn nhánh. Với có dạng bán cung tròn bị nén cho phần bán cung thuộc quá trình chuyển điện tích, có thể nói tụ điện của lớp kép trong hệ ăn mòn của thép trong axit không phải là tụ lý tưởng.

Xu thế chung có thể nhận thấy là cung tổng trở lớn hơn khi tăng nồng độ DCS, cho thấy điện trở chuyển điện tích của hệ tăng khi gia tăng nồng độ DCS. Do vậy, DCS làm giảm sự ăn mòn thép trong axit H₂SO₄ 0,5 M và khả năng ức chế ăn mòn tăng dần theo nồng độ DCS có trong dung dịch.

Giá trị hiệu suất ức chế theo nồng độ DCS trong môi trường H₂SO₄ 0,5 M được tính toán theo điện trở chuyển điện tích của quá trình ăn mòn tại điện thế ăn mòn và thể hiện trong bảng 3.2.

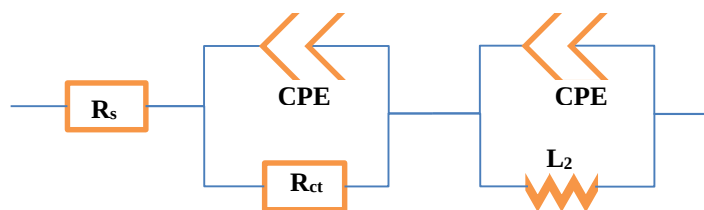
Bảng 3.2 Hiệu suất ức chế (H_{Rct} %) của mẫu thép theo nồng độ DCS

Nồng độ ức chế	Điện dung lớp kép C_{dl} (mF)	Điện trở chuyển điện tích R_{ct} (Ωcm²)	Tần số tại - Z_i_{max} (Hz)	Hiệu suất ức chế H_{Rct}(%)
A	0,219	30,58	23,9061	0
S1A	0,115	52,83	21,4188	52
S2A	0,116	52,79	21,4188	56
S3A	0,096	58,80	34,2654	58
S4A	0,091	49,89	34,2654	61
S5A	0,085	48,436	34,2654	68
S6A	0,069	64,617	34,2654	70
S7A	0,055	69,925	41,6945	70

Bảng 3.2 cho thấy khi tăng nồng độ DCS, giá trị điện trở R_{ct} tăng và giá trị C_{dl} giảm tương ứng. Có thể thấy DCS đã gây ảnh hưởng tới quá trình chuyển điện

tích và qua đó gây tác động ức chế ăn mòn với nền thép. Giá trị C_{dl} giảm cho thấy có sự hình thành một lớp chất trên bề mặt kim loại làm tăng chiều dày lớp điện tích kép. Sự giảm giá trị của C_{dl} cũng có thể có nguyên nhân từ sự hấp phụ diễn ra trên bề mặt, làm tăng diện tích che phủ trên bề mặt kim loại và giảm các trung tâm hoạt động.

Mô hình mạch điện tương đương với hệ thép/ axit H_2SO_4 0,5M khi có mặt DCS được đề xuất như hình 3.6 dưới đây.



Hình 3.6. Sơ đồ mạch điện tương đương của hệ thép/ axit/ DCS

Trong đó:

R_s : Điện trở dung dịch,

R_{ct} : Điện trở chuyển điện tích,

CPE: hằng số pha,

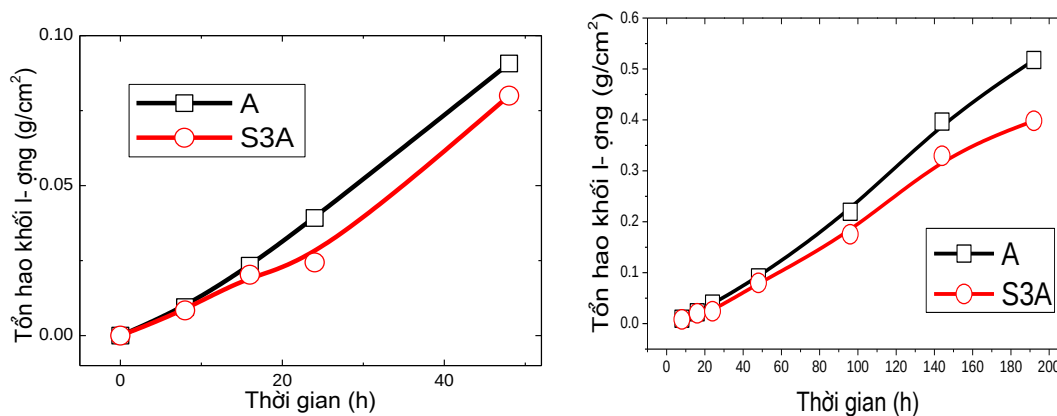
L: cuộn cảm.

Như vậy trong môi trường axit H_2SO_4 0,5M, DCS thể hiện khả năng UCAM thép do làm giảm điện thế ăn mòn. Ở khoảng hàm lượng 0,5 % DCS thể hiện khả năng ức chế hiệu quả, đạt 72% trong môi trường H_2SO_4 0,5 M và hiệu suất ức chế không tăng nhiều ở các nồng độ DCS lớn hơn. Do vậy, hàm lượng DCS 0,5 % đã được lựa chọn để triển khai đánh giá, so sánh các kết quả thu được trong các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.4 Tổn hao khối lượng của thép với dịch chiết sim/ axit H_2SO_4 0,5M

Phương pháp tổn hao khối lượng xác định tốc độ ăn mòn dựa vào sự thay đổi khối lượng của mẫu nghiên cứu trước và sau khi ngâm trong dung dịch nghiên cứu. Mẫu thép CT3 sau khi làm sạch bề mặt, đo kích thước rồi đem cân và ghi lại khối lượng trước khi thí nghiệm sau đó mẫu được ngâm trong axit H_2SO_4 0,5M có hoặc không chứa DCS hoặc các phân đoạn chiết. Sau các mốc thời gian 1h, 4h, 8h, 16h, 24h, 48h, 96h, 144h, các mẫu được lấy ra, rửa sạch, làm khô và cân lại, quy trình thực nghiệm chi tiết được mô tả tại chương 2 – mục 2.3.2.

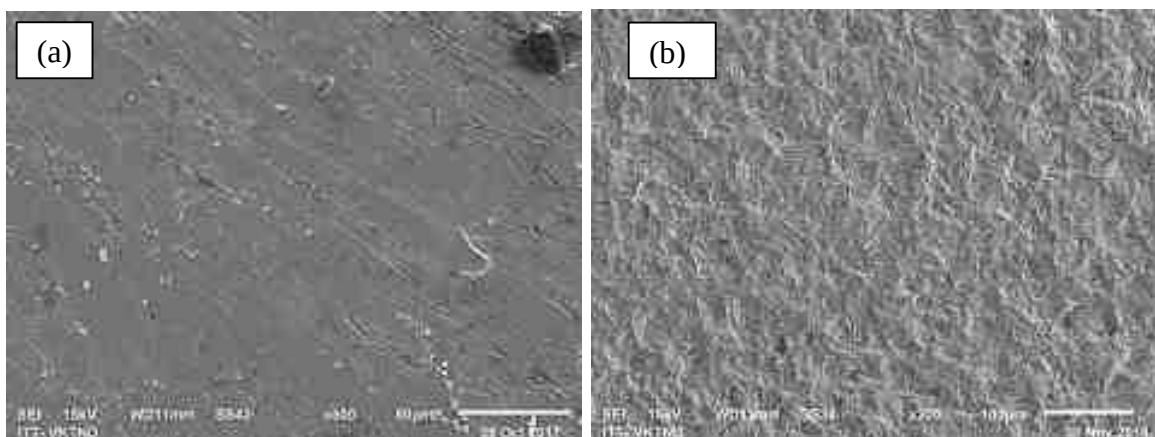
Kết quả tổn hao khối lượng đối với axit H_2SO_4 0,5M chứa DCS 0,5% được trình bày trong hình 3.7 sau.



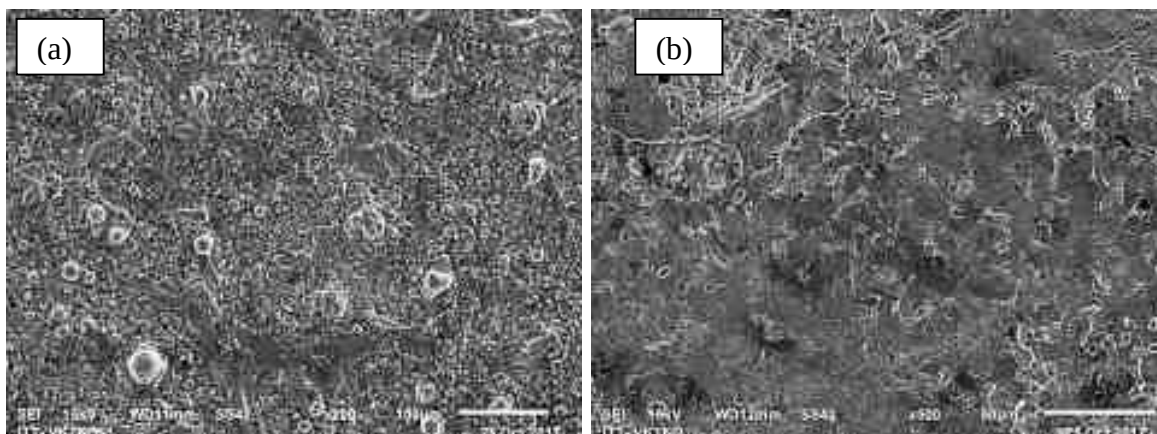
Hình 3.7. Biến thiên tổn hao khối lượng trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M (A) và axit có 0,5% DCS (S3A) theo thời gian

Dựa trên đồ thị, có thể nhận thấy tại thời gian đầu của thử nghiệm đánh giá tổn hao khối lượng (trong 24h đầu), khối lượng hao hụt giữa các mẫu không có khác biệt rõ. Tuy vậy, sau 24h ngâm mẫu, độ hụt khối trên các mẫu đã rõ rệt hơn và có thể phân biệt. Tại mốc từ 24h-48h, mẫu S3A có độ hụt khối thấp hơn so với mẫu đối chiếu A được ngâm trong H_2SO_4 0,5 M. Khi thời gian ngâm tăng lên, độ hụt khối của mẫu S3A tiếp tục duy trì ở mức thấp hơn A. Kết quả cho thấy, nồng độ DCS sử dụng là 0,5 % có khả năng ức chế ăn mòn thép trong môi trường axit H_2SO_4 0,5 M.

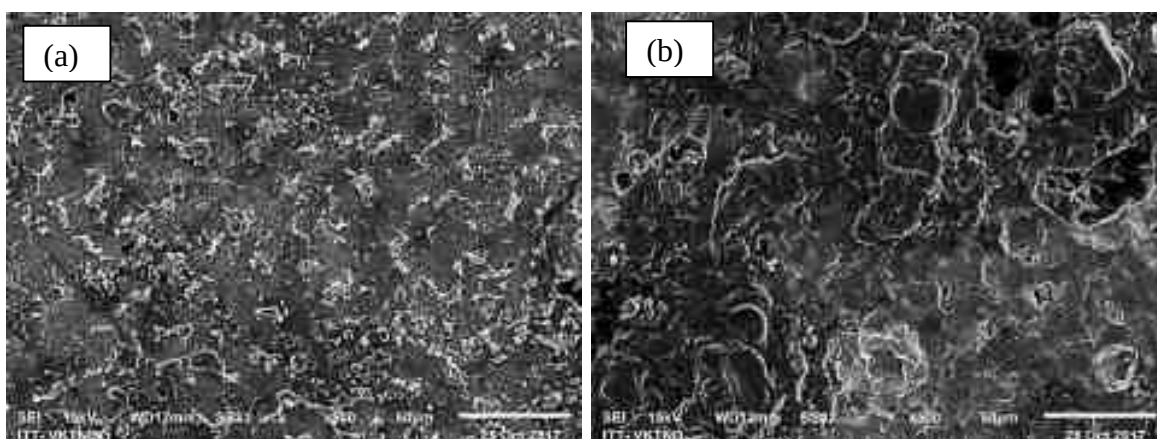
3.1.5 Phân tích mức độ ăn mòn dựa trên đặc trưng hình thái bề mặt



Hình 3.8. Bề mặt thép trước (a) và sau khi bị ăn mòn (b) trong H_2SO_4 0,5 M



Hình 3.9. Bề mặt thép sau khi ngâm trong dung dịch S1A (a), S3A (b)



Hình 3.10. Bề mặt mẫu thép sau khi ngâm trong dung dịch S4A (a), S5A (b)

Dựa trên hình ảnh SEM bề mặt mẫu trước và sau khi ngâm trong axit 0,5M cho thấy đối với mẫu đối chứng, bề mặt mẫu trước thí nghiệm rất nhẵn, sau khi ngâm trong axit, mẫu bị ăn mòn rất mạnh, tạo thành các hang hốc trên toàn bộ bề mặt mẫu với kích thước lớn, đường kính hố ăn mòn rộng. Tuy nhiên, đây là quá trình ăn mòn đều với toàn bộ bề mặt đều bị ảnh hưởng ở mức độ tương đồng cao, phù hợp với lý thuyết về ăn mòn thép trong môi trường axit H_2SO_4 [31].

Với các mẫu CT3 ngâm trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M có chứa DCS, quá trình ăn mòn gây ra các bề mặt bị ăn mòn với mức độ thấp hơn. Khi có mặt DCS ở các nồng độ khác nhau, bề mặt mẫu thép có sự thay đổi tùy thuộc vào hàm lượng DCS sử dụng tại Hình 3.8(b), Hình 3.9 (a, b) và Hình 3.10 (a, b). Xuất hiện các khu vực được bảo vệ khó ăn mòn hơn, tuy vậy, bề mặt được bảo vệ không hoàn

toàn dẫn tới một số khu vực có mức độ hoạt động cao bị ăn mòn mạnh và khu vực được bảo vệ có mức độ hoạt động yếu hơn do vậy ít bị ăn mòn. Điều này dẫn tới việc hình thành các đảo, hạt và lớp vảy ở dạng vô định hình trên bề mặt thép. Quá trình ăn mòn khi thêm DCS đã tạo thành lớp che chắn trên bề mặt làm giảm thiểu sự tương tác, tiếp xúc giữa môi trường ăn mòn và kim loại. Tuy vậy, có thể thấy lớp này không phủ kín hoàn toàn trên toàn bộ bề mặt kim loại, gây ra hiện tượng ăn mòn không đồng đều.



Hình 3.11. Bề mặt mẫu thép ở ranh giới ăn mòn

Bề mặt mẫu thép sau khi tiếp xúc với môi trường axit 0,5 M có mặt DCS ở Hình 3.11 cho thấy sự khác biệt giữa hai khu vực bị ăn mòn và không bị ăn mòn. Ở khu vực tiếp xúc với dung dịch, hiện tượng ăn mòn dễ dàng được quan sát, phần bề mặt bị ăn mòn xuất hiện dưới dạng các đốm vân sáng thể hiện bề mặt hình thành dạng tấm, vảy với các khe ăn mòn nông, khác với bề mặt mẫu thép đối chứng khi ngâm trong axit với bề mặt bị ăn mòn thành các rãnh, khía ăn mòn sâu trên toàn bộ bề mặt.

Kết quả khảo sát và nghiên cứu ở trên cho thấy dịch chiết sim có khả năng ức chế ăn mòn CT3 trong môi trường axit H_2SO_4 0,5 M và việc ứng dụng khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết sim trong lĩnh vực tẩy gỉ thép công nghiệp là có thể thực hiện được.

3.2 Phân lập, đánh giá khả năng UCAM của một số thành phần chính trong DCS

Để làm rõ quá trình ăn mòn và UCAM trên thép trong môi trường axit H_2SO_4 0,5 M, quá trình phân lập, xác định các hợp chất tự nhiên có trong DCS, từ đó dự đoán được nhóm chất mang tính ức chế chính là cần thiết và được thực hiện một cách lần lượt sau đây.

3.2.1 Phân lập và đánh giá khả năng UCAM của phân đoạn chiết

3.2.1.1 Phân lập các phân đoạn chiết

Sơ đồ quy trình phân lập các PDC được trình bày tại hình 2.3, chương 2. Kết quả sau khi phân lập bằng phương pháp sắc ký cột Dianion thu được 06 PDC ký hiệu từ D1 ÷ D6. Sau khi phân lập bằng hệ dung môi MeOH/ H_2O , các phân đoạn chiết D1 ÷ D6 được cô tại áp suất thấp nhằm loại dung môi và tiến hành xác định hàm lượng rắn và hiệu suất thu hồi tính trên % khối lượng rắn của DCS. Kết quả được trình bày ở Bảng 3.3 sau.

Bảng 3.3. Hàm lượng rắn của các PDC

Phân đoạn chiết	D1	D2	D3	D4	D5	D6
Khối lượng (g)	11	2,67	2	0,65	0,12	0,1
Hàm lượng/ DCS (%)	37,9	9,2	6,9	2,2	0,4	0,3

a. Sàng lọc hóa thực vật với DCS và phân đoạn chiết

Kết quả sắc ký lớp mỏng silica gel pha đảo RP-18 bằng hệ dung môi Methanol/nước (MeOH/nước) hay Aceton/nước, thuốc hiện sử dụng là thuốc thử CAM và thuốc thử Vanillin. Vết chất dưới tác dụng của hệ dung môi sẽ tách và có thể phát hiện khi quan sát dưới ánh sáng thường, ánh sáng tử ngoại hoặc phun thuốc hiện màu.

Kết quả khảo sát TLC bằng ánh sáng tử ngoại, phun thuốc thử vanilin/ H_2SO_4 1% và FeCl_3 5%, CAM đối với dịch chiết sim (S) và các phân đoạn chiết từ D1 ÷ D6 được trình bày trong Bảng 3.4.

Bảng 3.4. Khảo sát hóa thực vật dịch chiết và PDC

Ký hiệu mẫu	Thuốc thử sử dụng			
	UV (λ 254 nm)	FeCl_3 5%	Vanilin/ H_2SO_4 đặc	CAM/ H_2SO_4 đặc
D1	Trắng sáng	Xanh nhạt	Nhạt	Xanh
D2	Xám nhạt	Xanh	Nhạt	-
D3	Nâu nhạt	Xanh đậm	Hồng	Xanh
D4	Xám nhạt	Xanh đậm	Hồng nhạt	Xanh
D5	Trắng sáng	Xanh nhạt	-	Xanh
D6	Xám nhạt	-	-	-
S	Xám nhạt	Xanh đậm	Hồng nhạt	Xanh

Ký hiệu - : Không phát quang UV hoặc không hiện màu

Trên cơ sở các kết quả thu được sau khi tiến hành khảo sát sơ bộ các lớp hợp chất tự nhiên có trong dịch chiết sim bằng phương pháp sắc ký bản mỏng cho thấy dịch chiết sim và các phân đoạn từ D1 ÷ D6 đều có thể chứa các hợp chất có khung flavonoid đa nhóm chức có chứa nhóm hydroxy $-\text{OH}$ và cacbonyl $\text{C}=\text{O}$. Dịch chiết sim và các phân đoạn chiết đều hiện màu xanh trong thuốc thử FeCl_3 , màu hồng với thuốc thử vanillin và màu xanh với thuốc thử CAM.

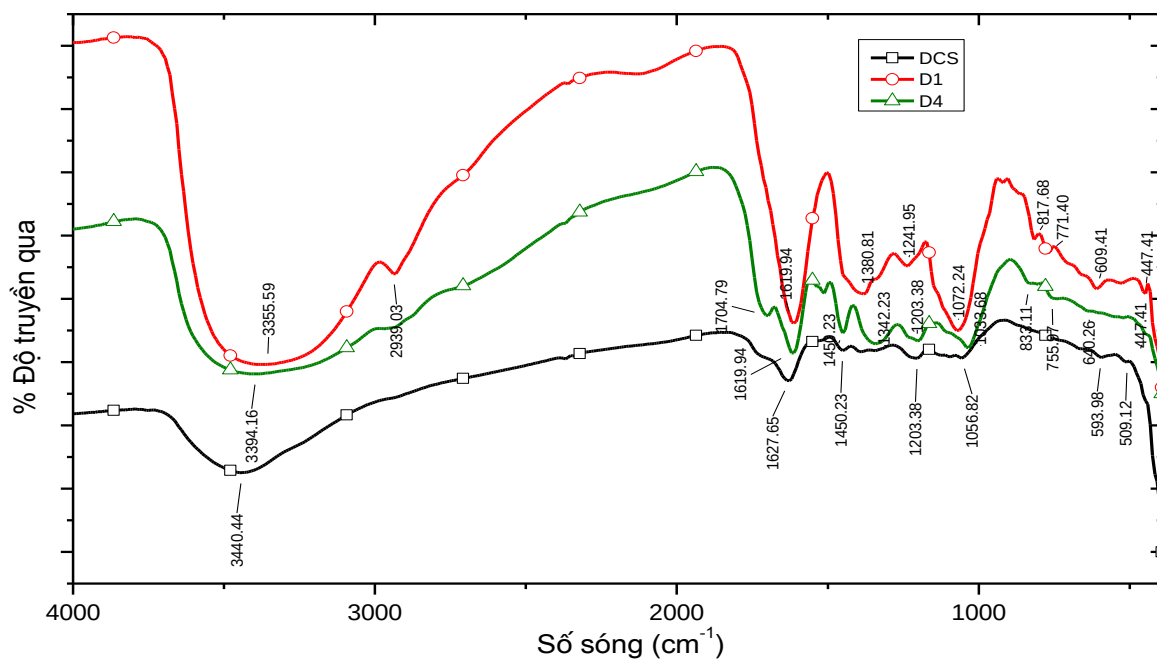
b. Kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại của DCS và phân đoạn chiết

Để phân tích phổ hồng ngoại của vật liệu nguồn gốc thực vật, thông thường các khó khăn chính nằm ở sự có mặt của các hợp chất tự nhiên ở dạng pha tạp và sự biến đổi sinh học của màng tế bào. Trong vật liệu thực vật, cacbonhydrat chứa tới hơn 80 % trọng lượng khô dưới các dạng chính là cellulose, tinh bột, pectin và đường như gluco, saccaro.

Bảng 3.5. Píc thường thấy của cacbonhydrat trong thực vật

Dạng Carbohydrate	Tần số píc (cm ⁻¹)
α -D-glucose	915, 840
β -D-glucose	915, 900
Methyl α -D-glucopyranoside	900, 845
Methyl β -D-glucopyranoside	850
β -D-fructose	873, 869
Cellulose	1170–1150, 1050, 1030
Lignin	1590, 1510
Hemicellulose	1732, 1240
Pectin	1680–1600, 1260, 955

Dữ liệu phổ hồng ngoại IR của phân đoạn D được phân lập từ DCS được mô tả trong Hình 3.18 sau đây.



Hình 3.12. Phổ hồng ngoại của dịch chiết sim, phân đoạn chiết D1 và D4

Bảng 3.6. Đặc trưng nhóm chức phổ hồng ngoại của phân đoạn chiết D1, D4

ν (cm⁻¹)			Đặc trưng nhóm chức
S	D1	D4	
3440;1335	3355;1380	3394;1342	-OH đặc trưng cho ancol và phenol
2939	2939	2939	nhóm -CH- no ankan
1727		1704	Dao động co dẫn của liên kết C=O cacbonyl và axit cacboxylic thơm
1627	1619	1657	Dao động co dẫn liên kết C=C
1450			Nhóm -C=C- nhân thơm
1265	1241	1242; 1163	Nhóm C-O-C đặc trưng cho ete
1174; 1116	1174; 1116	1111	Nhóm C-OH
1056	1072	1039	Nhóm O-CH ₃
897	817; 771	833; 755	Vòng benzen

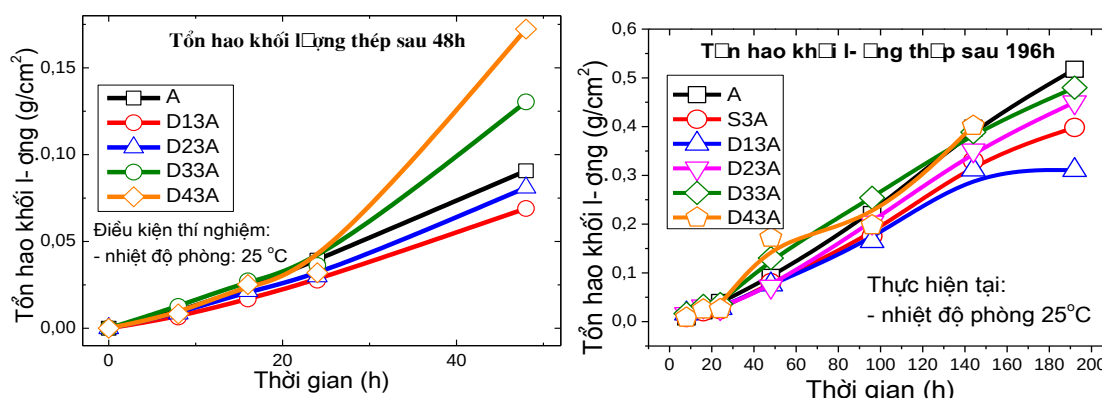
Dựa trên dữ liệu phổ hồng ngoại, có thể thấy các dao động ở 3440 và 3355 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm -OH đặc trưng cho ancol và phenol. Các dao động tại 1380-1330 cm⁻¹ của nhóm -OH gắn với vòng thơm. Mẫu D1 xuất hiện pic 2939 đặc trưng cho nhóm -CH- no, trong khi các mẫu còn lại, pic này bị thoái giảm thành một vai phỏ. Ở mẫu D1, pic 1735-1704 cm⁻¹ không xuất hiện như ở các mẫu còn lại. Pic 1627 - 1619 cm⁻¹ đặc trưng của liên kết C=O (cacbonyl và cacboxyl) đều xuất hiện trên cả ba mẫu. Píc 1450 đặc trưng cho liên kết C=C nhân thơm. Dao động của ete C-O-C xuất hiện tại vị trí 1265 cm⁻¹, dao động của liên kết C-OH tại vị trí 1174 và 1116 cm⁻¹, nhóm metoxi O-CH₃ xuất hiện tại vị trí 1070-1040 cm⁻¹ và tín hiệu dao động vòng benzen ở 897 cm⁻¹. Dữ liệu phổ hồng ngoại cho thấy ở mẫu D1 xuất hiện các pic đặc trưng cho nhóm chức thay đổi và có sự khác biệt so với các mẫu S và D4. Khi so sánh độ đồng nhất với các dữ liệu trong ngân hàng phổ hồng ngoại, phổ hồng ngoại của D1 cho kết quả gần với các hợp chất tannin có chứa nhóm glycosid.

Đối với mẫu D1, các dạng dao động khác nhau xuất hiện trong khoảng số sóng từ 490 cm^{-1} and 817 cm^{-1} : dao động của nhóm C-H đầu mạch, nhóm CH_3 no, dao động của nối đôi $\text{HC}=\text{CH}$ dạng cis, cũng như các dao động của liên kết nhóm chức rượu $-\text{OH}$. Dải dao động từ $1385 - 1400\text{ cm}^{-1}$ thuộc các nhóm $-\text{CH}_2-$ và $-\text{CH}_3$ hoặc dao động uốn của liên kết $\text{O}-\text{H}$. Sự biến mất của dao động tại 1730 cm^{-1} thường thấy do sự co giãn ở liên kết $\text{C}=\text{O}$ và thường xuất hiện tại các hợp chất glycosid ditecpen có thể do các nhóm cacbonyl đã tham gia vào liên kết giữa các phân tử với nhau, hình thành các phân tử đa diện.

3.2.1.2 Khảo sát khả năng UCAM của PDC

Khả năng ức chế ăn mòn của phân đoạn chiết được đánh giá sơ bộ dựa trên kết quả tổn hao khối lượng sau khi ngâm mẫu thép trong môi trường H_2SO_4 0,5 M có chứa các phân đoạn chiết từ D1 ÷ D6 ở nồng độ 0,5 %. Từ đó, xác định phân đoạn chiết có khả năng ức chế ăn mòn tốt hơn so với các phân đoạn còn lại và tiếp tục thực hiện các phép đo điện hóa khác.

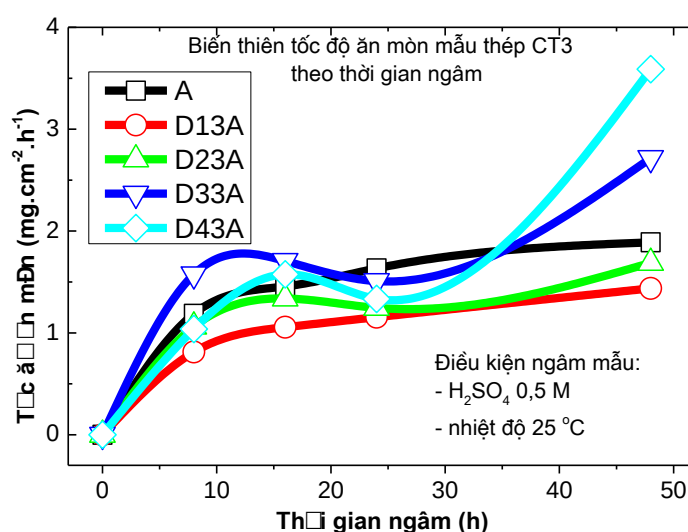
a. Tổn hao khối lượng của thép với PDC/ axit H_2SO_4 0,5 M



Hình 3.13. Tổn hao khối lượng mẫu CT3 trong axit H_2SO_4 0,5 M khi có mặt các phân đoạn chiết ở nồng độ 0,5 %

Dựa trên đồ thị tại Hình 3.19, có thể nhận thấy tại thời gian đầu của thử nghiệm đánh giá tổn hao khối lượng, sự khác biệt về khối lượng hao hụt giữa các mẫu là không thực sự rõ ràng. Tuy vậy, sau 24h ngâm mẫu, độ hụt khối trên các

mẫu đã rõ rệt hơn và có thể phân biệt rõ. Tại mốc từ 24h-48h, chỉ còn 03 mẫu có độ hút khối thấp hơn so với mẫu đối chiếu được ngâm trong H_2SO_4 0,5 M lần lượt là D23A, S3A và D13A. Ở quãng thời gian ngâm tiếp sau đó, độ hút khối của mẫu D13A duy trì ở mức thấp nhất, tiếp đến là mẫu S3A. Tốc độ ăn mòn của mẫu nghiên cứu thay đổi theo thời gian ngâm, sự gia tăng tốc độ ăn mòn ổn định nhất đối với các mẫu trong dung dịch axit và dung dịch D13A. Giá trị biến thiên tốc độ ăn mòn tại mỗi thời điểm đánh giá tính theo mức độ tổn hao khối lượng trên tổng thời gian ngâm mẫu được biểu thị trong Hình 3.20 dưới đây.



Hình 3.14. Biến thiên tốc độ ăn mòn trên khối lượng thép CT3 theo thời gian ngâm

Kết quả cho thấy, tốc độ ăn mòn của mẫu D4 có mức độ thay đổi lớn nhất trong thời gian ngâm từ 24h-48h, tiếp sau đó là mẫu D3. Với các mẫu D2, D3 và D4 tại thời điểm 24h tốc độ ăn mòn có xu hướng giảm so với xu thế chung. Với mẫu D1, tốc độ ăn mòn thay đổi ít và có quy luật hơn với giá trị đạt từ 0.81 - 1.44 (mg/cm².h). Mẫu D1 có tốc độ ăn mòn thấp nhất, thấp hơn các mẫu ngâm đối chiếu trong axit, trong khi đó, các mẫu D3 và D4 đều có tốc độ ăn mòn cao và lớn hơn mẫu đối chiếu.

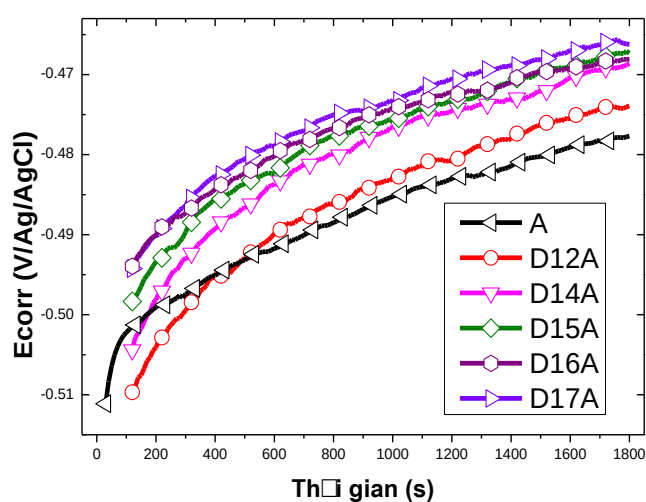
Hiệu suất ức chế dựa trên tổn hao khối lượng (H_{in}) của các mẫu D1-D4 được liệt kê trong Bảng 3.7.

**Bảng 3.7. Hiệu suất ức chế theo tổn hao khối lượng (H_{in})
của các mẫu D13A ÷ D43A**

Thời gian ngâm(h)	Hiệu suất ức chế dựa trên tổn hao khối lượng - H_{in} (%)			
	D13A	D23A	D33A	D43A
8	46,5	10.5	-	12.6
16	37,3	4.0	-	-
24	35,1	23.7	7.7	18.4
48	33,8	10.7	-	-

Kết quả cho thấy, ở nồng độ so sánh là 0,5%, mẫu D1 thể hiện tính ức chế ăn mòn tốt hơn so với mẫu S3A. Trong các mẫu, phân đoạn chiết từ D2 ÷ D4 không có khả năng hoặc thể hiện khả năng ức chế ăn mòn yếu, tại một số giai đoạn, các phân chiết này thậm chí gây gia tăng tốc độ ăn mòn của axit trên nền thép. Do vậy, D1 là phân đoạn chiết được lựa chọn để khảo sát, đánh giá bằng phương pháp điện hóa khác.

b. Điện thế ăn mòn E_{corr} của phân đoạn chiết D1

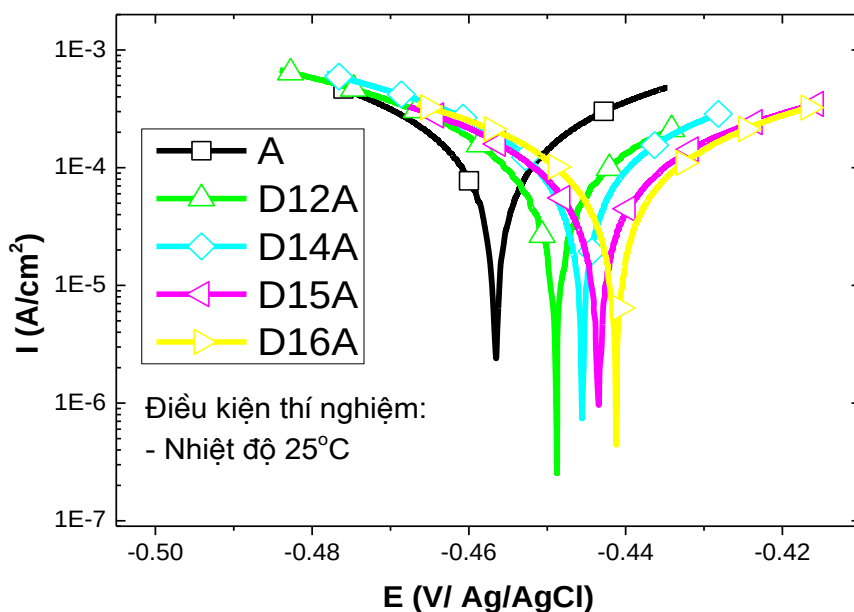


Hình 3.15. Điện thế ăn mòn theo thời gian với các hàm lượng D1

Có thể nhận thấy trong môi trường axit H_2SO_4 0,5M, khi có mặt D1, điện thế ăn mòn E_{corr} có xu thế chuyển dịch về phía dương hơn. Ở hàm lượng D1 thấp, điện thế mạch hở của các mẫu có xu hướng giảm trong giai đoạn đầu (600 s) sau đó biến đổi tăng trở lại. Nhìn chung với các mẫu nghiên cứu, điện thế ăn mòn đều tăng dần theo thời gian trong toàn bộ quá trình tiến tới điện thế cân bằng. Giai đoạn dịch chuyển điện thế ban đầu kéo dài hơn, biên độ thay đổi điện thế trong khoảng từ 40-60mV. Trong giai đoạn sau (sau 600s) các mẫu đều có xu hướng dịch chuyển điện thế về phía dương. Điện thế ăn mòn dịch chuyển về phía dương hơn có thể do quá trình anot bị kìm hãm hoặc quá trình catot tăng cường. So với mẫu axit đối chiếu, điện thế ăn mòn của các mẫu có chứa D1 đều dịch chuyển về phía dương hơn. Xu hướng biến đổi của điện thế ăn mòn phụ thuộc vào sự thay đổi nồng độ D1 có thể cho thấy tác dụng ức chế ăn mòn trong đó D1 có thể đóng vai trò như một chất ức chế hỗn hợp tác động lên cả hai quá trình anot và catot.

c. Phương pháp phân cực tuyến tính

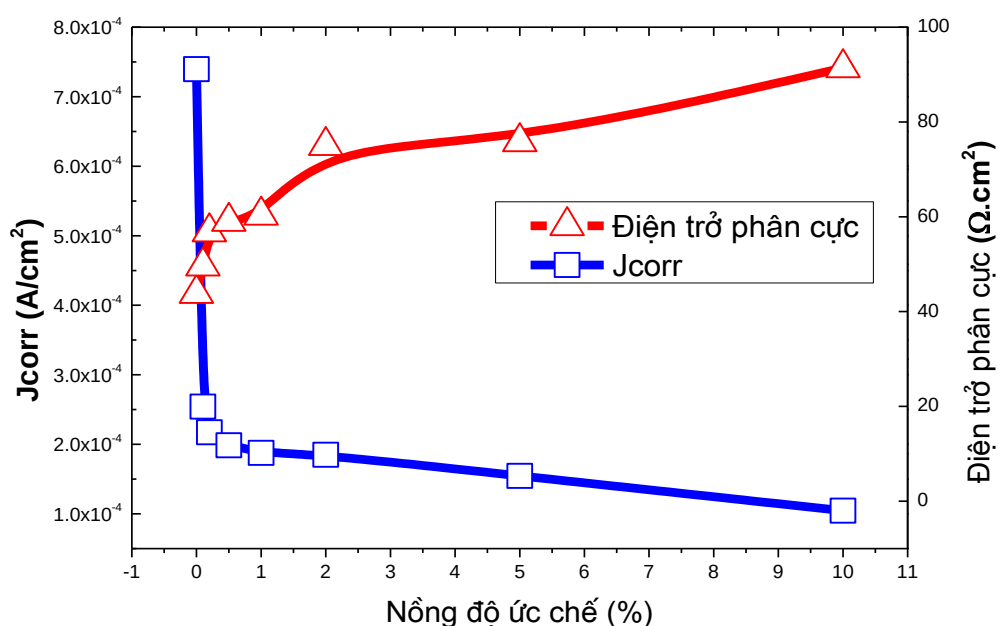
Đường cong phân cực của thép trong axit khi có mặt và không có mặt D1 ở các hàm lượng khác nhau được thể hiện ở hình 3.22 dưới đây:



Hình 3.16. Đường phân cực tuyến tính dạng $\log|i|/E$ theo nồng độ D1

Bảng 3.8 Giá trị mật độ dòng ăn mòn và điện trở phân cực theo nồng độ D1

Mẫu	Điện thế ăn mòn E_{corr} (mV)	Mật độ dòng ăn mòn J_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Hiệu suất $H_{J_{\text{corr}}}$ (%)	Điện trở phân cực R_p (Ohm)
A	-456,57	739,682	0.00	43,80
D11A	-440,528	254,235	76	49,6
D12A	-451,087	217,296	66	56,8
D13A	-429,089	198,647	73	59
D14A	-445,804	187,73	75	60,3
D15A	-444,35	184,912	67	75
D16A	-441,278	154,613	79	75,8
D17A	-442,925	104,528	86	91,4



Hình 3.17. Tương quan dòng ăn mòn và điện trở phân cực theo nồng độ D1

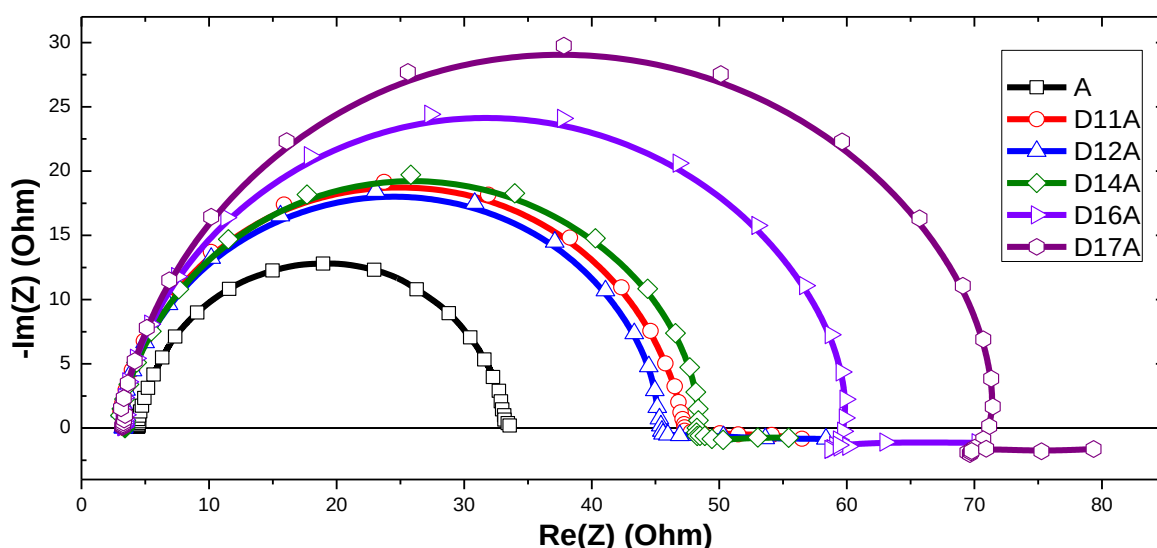
Trong môi trường H_2SO_4 0,5 M, mật độ dòng ăn mòn giảm mạnh khi có mặt phân đoạn D1 ở nồng độ thấp 0,1%. Mật độ dòng ăn mòn có xu hướng giảm theo độ tăng nồng độ ức chế sử dụng. Tại nồng độ DCS 0,5 %, J_{corr} đạt giá trị 198,647 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ với hiệu suất ức chế đạt 73%. Tại các nồng độ DCS cao hơn, J_{corr} giảm dần và đạt giá trị thấp nhất 104,528 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ở nồng độ DCS 10%. Điện

trở phân cực có giá trị tăng dần theo độ tăng của nồng độ DCS sử dụng. Dòng ăn mòn tỉ lệ nghịch với giá trị điện trở phân cực cho thấy tính tương hợp của các phép đo thực nghiệm (Hình 3.23).

Hiệu suất ức chế tính theo J_{corr} đạt từ 66 - 86 % tùy theo các hàm lượng DCS được sử dụng. Hiệu suất ức chế là khá cao cho thấy đây là chất ức chế có hiệu quả trong môi trường H_2SO_4 0,5M.

d. Phương pháp tổng trở điện hóa của phân đoạn chiết D1

Phổ tổng trở Nyquist của phân đoạn chiết D1: Dạng của đường cong phổ gồm một cung tròn ở vùng tần số cao và một đoạn thẳng phân nhánh nằm dưới trục thực ở vùng tần số thấp (dưới 1Hz) (Hình 3.24). Cung tròn tương ứng với quá trình ăn mòn đặc trưng bởi quá trình chuyển điện tích, đoạn nhánh xuất hiện trên các đường cong phổ tổng trở cho thấy độ phân tán và nhiễu của dữ liệu đo, đặc trưng cho sự không đồng nhất trên bề mặt điện cực [119]. Sự xuất hiện của bán cung hấp phụ (phần cung quặp) cho thấy có hình thành lớp hấp phụ trên bề mặt, tuy nhiên, lớp này không bền và bị biến đổi trong môi trường hoạt động.



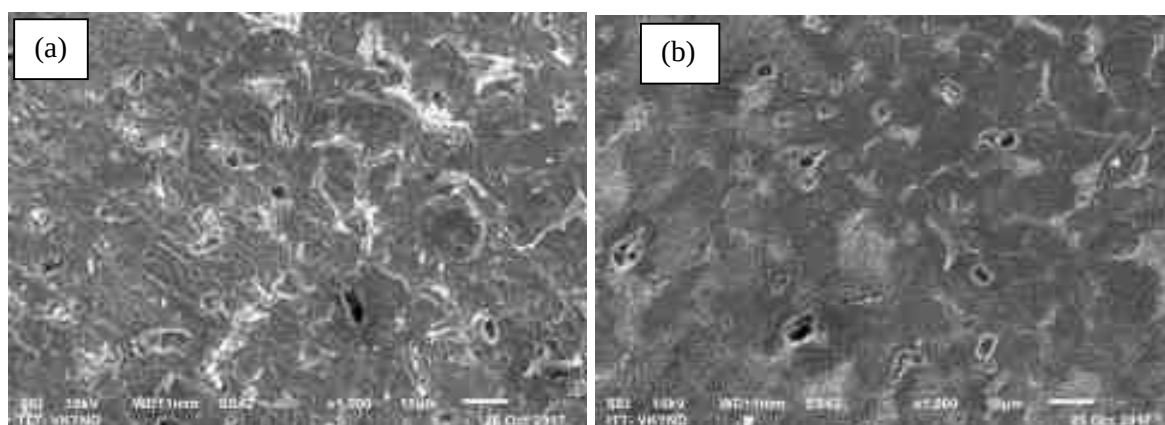
Hình 3.18. Phổ tổng trở Nyquist của thép theo nồng độ D1 tại nhiệt độ phòng

Bảng 3.9. Hiệu suất ức chế (H_{Rct} %) của mẫu thép theo nồng độ D1

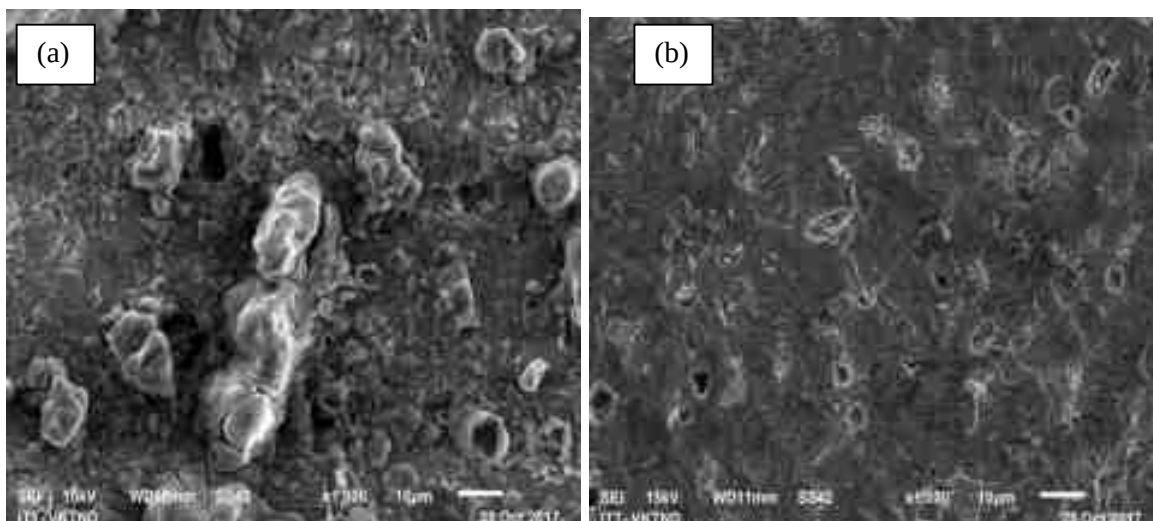
Nồng độ ức chế	Điện dung lớp kép C_{dl} (mF)	Điện trở chuyển điện tích R_{ct} (Ωcm^2)	Tần số tại - $Z_{i_{max}}$ (Hz)	Hiệu suất ức chế $H_{R_{ct}}(\%)$
A	0,219	30,58	23,9061	0,00
D11A	0,115	43,05	31,6296	28,22
D12A	0,116	41,72	31,6296	25,93
D13A	0,096	44,31	50,7965	30,26
D14A	0,091	45,55	31,6296	32,16
D15A	0,085	44,98	31,6296	31,30
D16A	0,069	57,17	50,7965	45,95
D17A	0,055	68,85	31,6296	55,12

Khi sử dụng hàm lượng D1 tăng dần, độ lớn của cung chuyển điện tích tăng, điện trở chuyển điện tích tăng theo hàm lượng D1 sử dụng. Điều này đã chứng tỏ phân đoạn chiết D1 làm giảm sự ăn mòn thép trong axit H_2SO_4 0,5M và tính ức chế tăng dần theo tỉ lệ nồng độ D1 sử dụng. Kết quả này đồng nhất với kết quả thu được dựa trên phép đo phân cực thể động và phương pháp thử nghiệm đánh giá độ hạt khối.

e. Đặc trưng hình thái bề mặt thép khi có mặt phân đoạn chiết D1



Hình 3.19. Bề mặt mẫu thép khi có mặt D11A (a) và D12A (b)



Hình 3.20. Bề mặt mẫu thép khi có mặt D13A (a) và D17A (b)

Bề mặt của mẫu thép khi có mặt phân đoạn chiết D1 bị ăn mòn đều, trên bề mặt hình thành các khe, rãnh song song tạo thành các đường vân dạng luống cày. Các rãnh ăn mòn nông, phân bố đều đặn trên bề mặt cho thấy đã có sự tác động làm suy yếu quá trình ăn mòn bề mặt (Hình 3.25). Tại một số mẫu hình thành dạng bề mặt chuyển thành dạng gồ ghề, tấm vảy (Hình 3.26 a), do vậy có thể nói hiện tượng ức chế ăn mòn đã diễn ra, tuy nhiên, không đồng đều trên toàn bộ bề mặt thép.

3.2.2 Làm giàu và đánh giá khả năng UCAM của tannin

Các kết quả nghiên cứu trên các tài liệu tham khảo cho thấy các tannin tách chiết, làm giàu được từ thực vật như từ cây đước, chè v.v... có khả năng ức chế ăn mòn theo cơ chế hấp phụ bề mặt, trong đó, do ái lực với kim loại lớn, các tannin có thể đã hình thành lớp màng film phía ngoài bề mặt kim loại có tác dụng phức hợp che chắn, bảo vệ, chống ăn mòn kim loại [4, 6, 7, 70, 71, 123]. Bên cạnh đó, dựa trên các công bố khoa học về thành phần hóa học của cây sim có thể thấy trong sim chứa hàm lượng lớn tannin. Vì vậy, nhằm khẳng định khả năng ức chế ăn mòn của các tannin, từ dịch chiết sim đã tiến hành làm giàu tannin và khảo sát, đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của tannin trên nền thép trong môi trường axit H_2SO_4 0,5M.

3.2.2.1 Phân tích tổng polyphenol (TPC) trong DCS và phân đoạn chiết

Polyphenol là các hợp chất tự nhiên có cấu trúc phân tử mang đa nhóm phenol, hình thành trên cơ sở khung flavononid, isoflavonoid, ligan và tannin. Trước khi nghiên cứu định tính và làm giàu tannin dịch chiết và các phân đoạn chiết sim được gửi đi phân tích tổng polyphenol tại Viện hóa học các hợp chất tự nhiên, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam bằng Phương pháp Folin–Ciocalteu. Kết quả xác định chỉ tiêu TPC được trình bày trong bảng sau:

Bảng 3.10. Kết quả phân tích hàm lượng polyphenol tổng (TPC)

TT	Tên mẫu	Giá trị hàm ẩm TCVN5613:2007(%)	Giá trị tổng polyphenol (TPC) (%)
1	Dịch chiết sim	33,14	19,15
2	Phân đoạn chiết D1	32,84	20,99

Hàm lượng polyphenol tổng trong dịch chiết sim và trong phân đoạn chiết D1 có thay đổi về giá trị. Dựa trên kết quả thu được, có thể nói trong dịch chiết sim có hàm lượng TPC cao hơn trong phân đoạn D1. Trên cơ sở đó, việc làm giàu tannin được thực hiện đối với dịch chiết sim.

3.2.2.2 Làm giàu, định tính và định lượng tannin

Tannin được tiến hành làm giàu từ dịch chiết sim bằng phương pháp sắc ký sử dụng chất hấp phụ Sephadex LH-20 theo quy trình giới thiệu tại hình 2.5 (Chương 2). Kết quả định tính, định lượng tannin có trong dịch chiết sim và phân tannin sau khi được làm giàu như sau.

a. Kết quả định tính tannin

Tannin được định tính với một số loại thuốc thử đặc trưng sau:

- Thử với FeCl_3 1%: 1ml dịch chiết thêm 5 giọt FeCl_3 1%. Tanin làm dịch chiết chuyển xanh hoặc đen và kết tủa.

- Thử với gelatin 1%: 1 ml dịch chiết thêm 1 ml gelatin % trong NaCl. Tanin cho kết tủa.

- Thử với $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$: 1 ml dịch chiết thêm 5 giọt $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Tanin chuyển dịch chiết chuyển màu nâu hoặc đỏ đen và cho kết tủa

- Thử với dung dịch Br₂: 1 ml dịch chiết thêm 5 giọt Br₂. Tanin làm dịch chiết chuyển màu vàng và cho kết tủa

Bảng 3.11. Kết quả định tính tannin với một số thuốc thử đặc trưng

STT	Mẫu	Thuốc thử			
		FeCl ₃ 1%	Gelatin 1%	Pb(CH ₃ COO) ₂	Br ₂
1	Dịch chiết sim	Dịch chiết chuyển màu xanh đen, kết tủa xanh đen	Kết tủa trắng đục	Dịch chiết chuyển màu nâu, có kết tủa	Có kết tủa, dung dịch chuyển vàng nâu
2	Tannin sau khi làm giàu	Dịch chiết chuyển màu xanh đen, có kết tủa đen	Kết tủa trắng đục	Dịch chiết chuyển màu nâu, có kết tủa	Có kết tủa

Từ kết quả thu được tại bảng 3.11 trên cho thấy trong cả 2 mẫu đều có cả tannin thủy phân và tannin ngưng tụ. Phép thử với chỉ thị chì acetate cho kết quả sự có mặt của các tannin ngưng tụ, kết tủa trong phép thử với FeCl₃ cho thấy có xuất hiện tannin thủy phân. Các phép thử với Br₂ và Gelatin cho thấy sự có mặt của hỗn hợp các tannin.

b. Kết quả định lượng tannin

Hàm lượng tannin có trong các mẫu DCS và mẫu tannin làm giàu từ DCS được định lượng theo phương pháp của Kumazawa được mô tả tại chương 2.

Đem cô cạn dịch chiết sim bằng máy cất quay áp suất thấp đến khối lượng không đổi, thu được một chất rắn màu nâu. Hàm lượng tannin trong DCS được định lượng và tính trên cơ sở tỉ lệ % khối lượng có trong lượng cao chiết khô này.

Với mẫu tannin sau khi được tách bằng phương pháp sắc ký cột Sephadex LH-20, hàm lượng tannin được xác định trên cơ sở lượng cao khô thu được sau khi DCS được tách qua cột và cất loại dung môi, chỉ thu phần cao khô với trọng lượng không đổi. Kết quả định lượng thu được thể hiện tại Bảng 3.12.

Bảng 3.12. Kết quả định lượng tannin

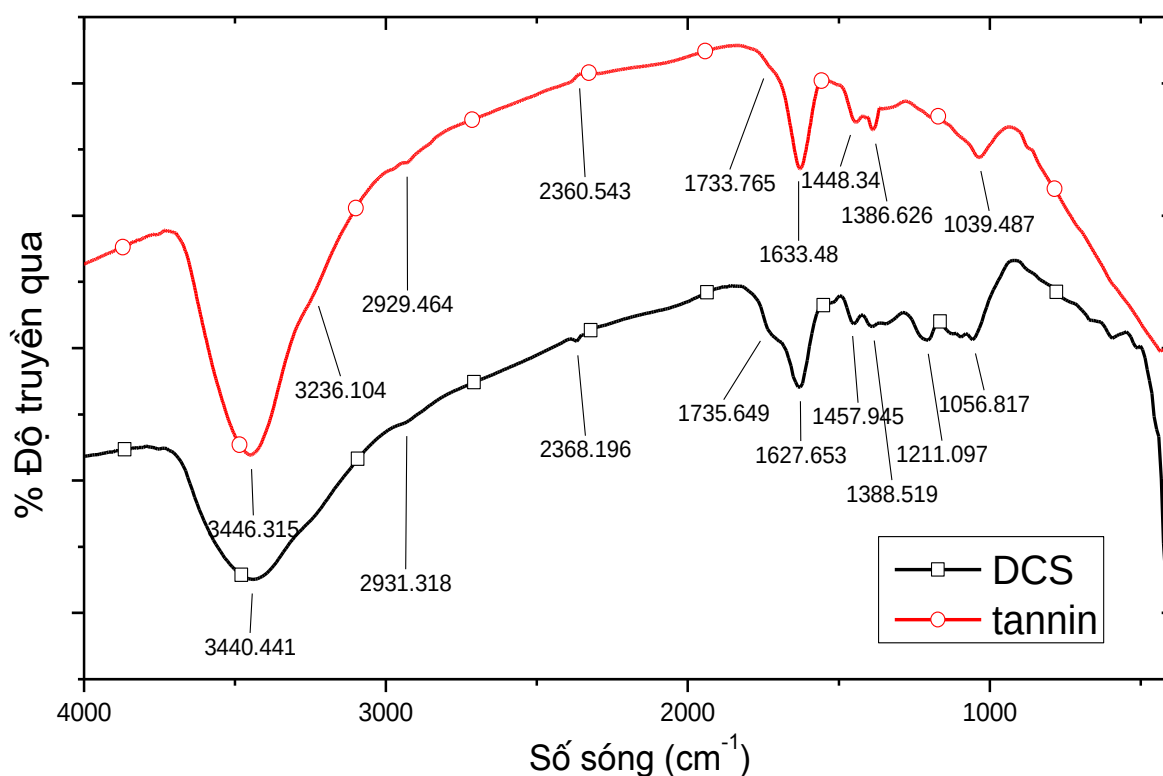
STT	Mẫu nghiên cứu	Hàm lượng (% khối lượng)
1	Mẫu DCS	37,8
2	Tannin sau khi làm giàu	70,2

Từ kết quả về hàm lượng tannin trong các mẫu cho thấy:

- Tỷ lệ tannin trong mẫu DCS là 37,8 %
- Tỷ lệ tannin có trong phần tannin được làm giàu là 70,2 %

Điều này cho thấy đã hàm lượng tannin sau khi được làm giàu so với hàm lượng % tannin trong cao chiết khô từ DCS đã tăng 1,86 lần. Tannin được làm giàu chiếm tỉ lệ lớn trong mẫu cao khô thu được.

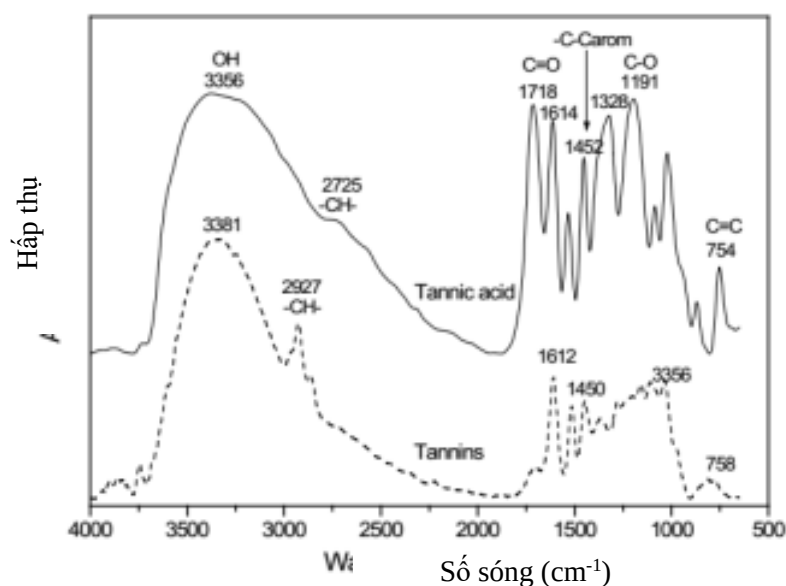
c. Phổ hồng ngoại của tanin tách từ dịch chiết sim



Hình 3.21. Phổ hồng ngoại của dịch chiết sim và phần tannin làm giàu

Bảng 3.13. Đặc trưng nhóm chức của tannin làm giàu từ dịch chiết sim

ν (cm^{-1})		Đặc trưng nhóm chức
DCS	Tannin	
3440;1335	3446; 3236	-OH đặc trưng cho ancol và phenol
2939	2931	Nhóm -CH- no ankan
1735	1733	Nhóm C=O cacbonyl và axit cacboxylic thơm
1627	1633	Dao động co dẫn liên kết C=C
1457	1448	Nhóm -C=C- nhân thơm
1386	1388	Dao động nhóm este
1211		Dao động co dẫn nhóm C-O-C
1174; 1116		Dao động rung của nhân thơm
1056	1039	Nhóm C-OH
897		Vòng benzen



Hình 3.22. Phổ hồng ngoại tham khảo của tannin và axit Tannic [124]

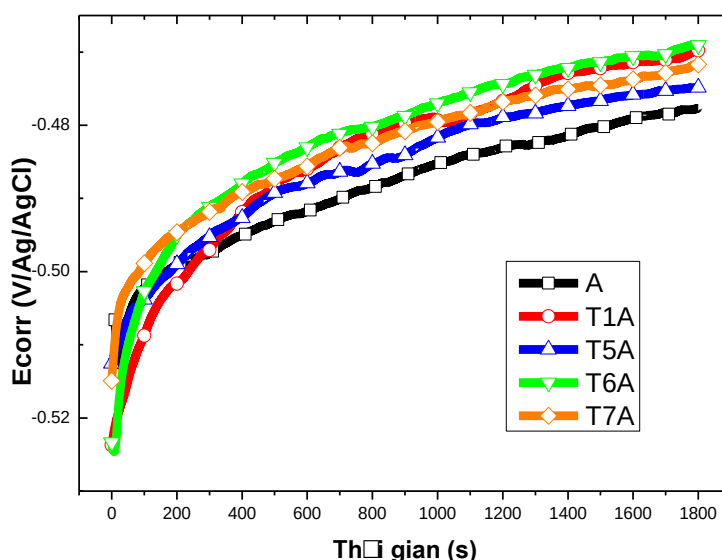
Dựa trên dữ liệu phổ hồng ngoại thu được trên hình 3.27 và bảng 3.13, so với DCS, phổ hồng ngoại của tannin được làm giàu có một số khác biệt nhất định. Với các dao động ở vùng 3440 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm -OH, độ rộng chân phổ ở phần tannin giảm đi khá lớn so với ở DCS, tuy nhiên cường độ tăng lên nhiều. Vai phổ 3236 cm^{-1} xuất hiện ở mẫu tannin rõ hơn trong DCS đặc trưng cho nhóm -OH trong nhóm galloyl [120]. Dao động xuất hiện ở 2939 cm^{-1} của nhóm -CH-

no ở bị thoái giảm thành một vai phổ. Pic 1727 cm^{-1} đặc trưng của liên kết C=O (cacbonyl và cacboxyl) ở tannin đã thoái giảm lớn chỉ còn một vai phổ nhỏ, cường độ thấp. Pic 1627 cm^{-1} cho dao động của liên kết đôi C=C , pic 1450 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=C nhân thơm và 1388 cm^{-1} cho dao động nhóm este đều xuất hiện ở cả hai mẫu. Dao động của ete C-O-C tại vị trí 1265 cm^{-1} , dao động rung của nhân thơm tại vị trí 1174 và 1116 cm^{-1} và tín hiệu dao động vòng benzen ở 897 cm^{-1} không xuất hiện tại phổ hồng ngoại của tannin. Khi so sánh với một số dữ liệu phổ hồng ngoại đã công bố (Hình 3.28), phổ hồng ngoại của phần tannin đã làm giàu có độ trùng lặp cao với cả dữ liệu phổ của tannin thủy phân và tannin ngưng tụ [125], có thể nói hỗn hợp được làm giàu từ dịch chiết sim là tannin.

3.2.2.3 Đánh giá khả năng UCAM của tannin

a. Điện thế ăn mòn E_{corr}

Tương tự như trên, các phép đo điện hóa được sử dụng để đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của tannin bao gồm các thông số điện thế ăn mòn, điện trở phân cực, dòng ăn mòn. Biến thiên điện thế ăn mòn của mẫu thép khi ngâm trong môi trường axit H_2SO_4 0,5M được trình bày tại hình 3.29 dưới đây.

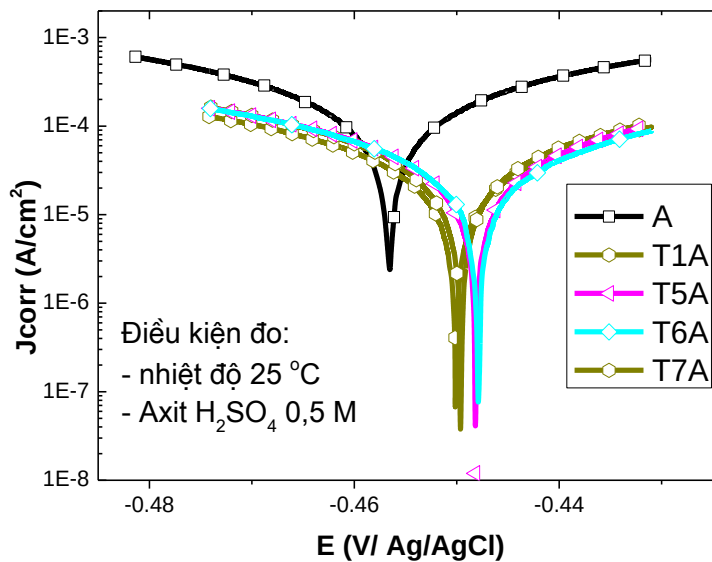


Hình 3.23. Điện thế ăn mòn theo thời gian với các hàm lượng tannin

Điện thế ăn mòn E_{corr} khi có mặt tannin chuyển dịch về phía dương, tuy nhiên sự chuyển dịch này không lớn. Lượng tannin thêm vào dung dịch ăn mòn không có ảnh hưởng nhiều tới điện thế ăn mòn của hệ. Ở giai đoạn đầu của quá trình (từ 0-300s), điện thế ăn mòn tăng nhanh từ phía âm về phía dương hơn, sau đó ổn định dần độ tăng điện thế, đi vào giai đoạn ổn định điện thế trong đó biến thiên điện thế giảm. So với mẫu trong axit đối chiếu, E_{corr} của các mẫu có tannin dịch chuyển về phía dương, tuy nhiên, mức độ chênh lệch về thế không lớn, điều này cho thấy sự có mặt tannin ảnh hưởng kìm hãm quá trình anot và làm cho quá trình catot thuận lợi hơn, tuy nhiên mức độ ảnh hưởng không lớn. Giá trị điện thế ăn mòn của hệ từ -456 mV đến -447 mV nằm trong vùng ăn mòn trên giản đồ Pourbaix.

b. Phương pháp phân cực tuyến tính

Đường cong phân cực của thép trong axit khi có mặt và không có mặt tannin ở các hàm lượng khác nhau được thể hiện ở hình 3.30 dưới đây:



Hình 3.24. Đường cong phân cực $\log|i|/E$ của thép theo các hàm lượng tannin

Các đường phân cực tuyến tính dạng $\log|i|/E$ được trình bày trong hình 3.30 cho thấy mức độ ăn mòn đối với thép trong môi trường axit H_2SO_4 0,5M khi có

và không có sự xuất hiện của tannin. Dựa trên đồ thị đường phân cực, vị trí của các đường cong phân cực của các dung dịch có tannin đều hạ thấp hơn so với dung dịch chứa axit. Mật độ dòng ăn mòn J_{corr} khi có mặt tannin đều giảm mạnh so với khi không có mặt tannin, cho thấy, về động học, tốc độ ăn mòn mẫu thép đã giảm khi có mặt tannin.



Trong dung dịch H_2SO_4 0,5M, quá trình catot sẽ xảy ra phản ứng khử H^+ thành H_2 và có thể kèm theo phản ứng khử oxy hòa tan, trên nhánh anot sẽ xảy ra quá trình hòa tan kim loại. Giá trị điện trở phân cực R_p được trình bày trong bảng 3.14.

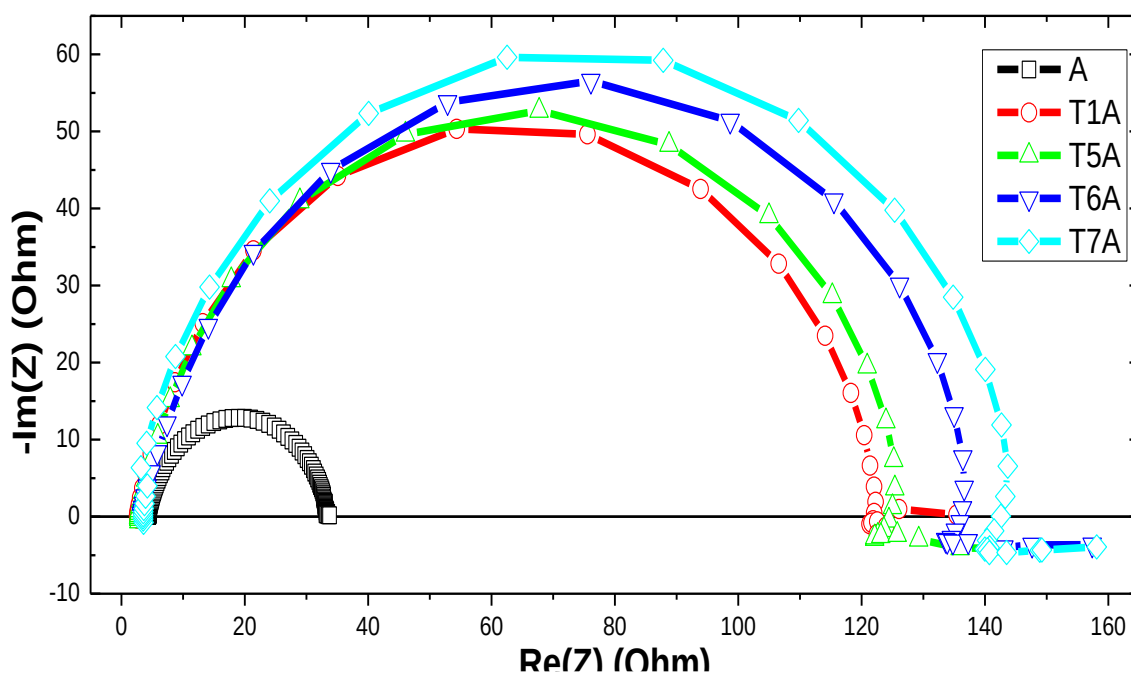
Bảng 3.14 Thông số điện hóa và hiệu suất ức chế của tannin

Mẫu	Điện thế ăn mòn E_{corr} (mV)	Mật độ dòng ăn mòn J_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Hiệu suất $\text{H}_{\text{Jcorr}}(\%)$	Điện trở phân cực R_p (Ohm)	Hiệu suất $\text{H}_{\text{Rp}}(\%)$
A	-456,57	739,682	0,0	43,80	0,0
T1A	-445,448	141,614	80,9	155,1	71,8
T5A	-448,33	106,016	85,7	169,5	74,2
T6A	-447,595	97,173	86,9	180,9	75,8
T7A	-449,025	126,857	82,9	190,4	77,0

Kết quả cho thấy khi có mặt tannin ở nồng độ 0,1% (tương đương với 0,02 g/l), dòng ăn mòn đạt giá trị 141,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ giảm mạnh so với dòng ăn mòn của thép trong axit là 739,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Khi tăng nồng độ tannin sử dụng, nhìn chung điện trở phân cực của các mẫu thép trong dung dịch axit 0,5M tăng dần tương ứng với tốc độ ăn mòn giảm dần. Nồng độ tannin đạt 5% (tương ứng với 0,9 g/l) thì dòng ăn mòn đạt giá trị thấp nhất 97,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Hiệu suất ức chế dựa trên dòng ăn mòn đều đạt giá trị trên 80%, có thể nói hỗn hợp tannin được làm giàu có khả năng ức chế ăn mòn tốt trong môi trường axit H_2SO_4 0,5M.

c. Phương pháp tổng trở điện hóa

Phổ tổng trở Nyquist trong các dung dịch có chứa tannin với các nồng độ khác nhau được xác định sau khi hệ đạt được điện thế ăn mòn ổn định và trình bày trong hình 3.31. Biến thiên của điện trở R_{ct} , điện dung C_{dl} xác định được theo nồng độ tannin được giới thiệu trong bảng 3.15.



Hình 3.25. Phổ tổng trở Nyquist theo nồng độ tannin

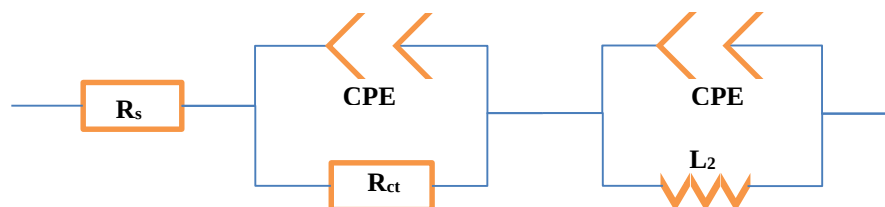
Dạng của đường cong phổ Nyquist của dung dịch có chứa tannin gồm một bán cung ở vùng tần số cao và rẽ thành đoạn nhánh ở dưới trục thực ở vùng tần số thấp. Cung tổng trở đẹp cho thấy sự không đồng nhất của bề mặt điện cực, có thể có sự hấp phụ của chất ức chế trên bề mặt kim loại do có sự hình thành của phân cung quặp [119, 122, 126].

Độ lớn của cung tổng trở tăng rõ rệt khi có mặt tannin trong dung dịch đo, cho thấy sự gia tăng của điện trở chuyển điện tích. Điện trở chuyển điện tích tỉ lệ nghịch với dòng ăn mòn, do vậy, có thể kết luận tannin làm giảm sự ăn mòn thép trong axit H_2SO_4 0,5M hiệu suất ức chế dựa trên phương pháp tổng trở đạt từ 74,5-78,3% tương đương với các phương pháp đánh giá điện hóa khác.

Bảng 3.15 Hiệu suất ức chế ($H_{Rct}\%$) theo nồng độ tannin

Nồng độ ức chế	Điện dung lớp kép C_{dl} (mF)	Điện trở chuyển điện tích R_{ct} (Ωcm^2)	Tần số tại - $Z_{i_{max}}$ (Hz)	Hiệu suất ức chế $H_{Rct}(\%)$
A	0,219	30,58	23,9061	0,00
T1A	0,1346	121,29	35,7201	74,52
T5A	0,1033	128,16	35,7201	75,89
T6A	0,08892	135,96	35,7201	77,27
T7A	0,09406	142,52	35,7201	78,32

Mô hình mạch điện tương đương với hệ thép/ axit H_2SO_4 0,5M khi có mặt tannin được đề xuất như hình 3.32 dưới đây.



Hình 3.26. Sơ đồ mạch điện tương đương của hệ thép/ axit/ tannin

Trong đó:

R_s : Điện trở dung dịch,

R_{ct} : Điện trở chuyển điện tích,

CPE: hằng số pha,

L: cuộn cảm.

Trong phần tannin được làm giàu bằng phương pháp sắc ký, hàm lượng tannin chiếm tới hơn 70% thành phần, sau khi phân tích các kết quả điện hóa cho thấy các dung dịch có chứa tannin làm tăng điện trở phân cực gấp nhiều lần, giảm dòng ăn mòn và điện dung lớp kép cũng như tăng giá trị của điện trở chuyển điện tích.

Bảng 3.16. So sánh hiệu suất ức chế của DCS, phân đoạn D1 và tannin

Mẫu ức chế	Nồng độ sử dụng	Hiệu suất ức chế(%)		
		H_{Rct}	H_{Rp}	H_{Jcorr}
A		0,00	0,00	0,00
S5A	2%	36,20	59,67	76,53
D15A	2%	31,30	41,60	66,89
T5A	2%	75,89	74,16	85,67

Hiệu suất ức chế của các dung dịch có chứa tannin đạt tới 85,7% đối với dòng ăn mòn j_{corr} , 75,9% với điện trở chuyển điện tích R_{ct} ở mức khá tốt. Khi so sánh với các thành phần khác như dịch chiết sim và các phân đoạn chiết, phần tannin có hiệu suất ức chế cao hơn (bảng 3.16). Như vậy, đây là nhóm chất đóng vai trò ức chế chủ yếu trong dịch chiết sim.

3.3 Mô hình hấp phụ và ức chế ăn mòn trong H_2SO_4 0,5 M

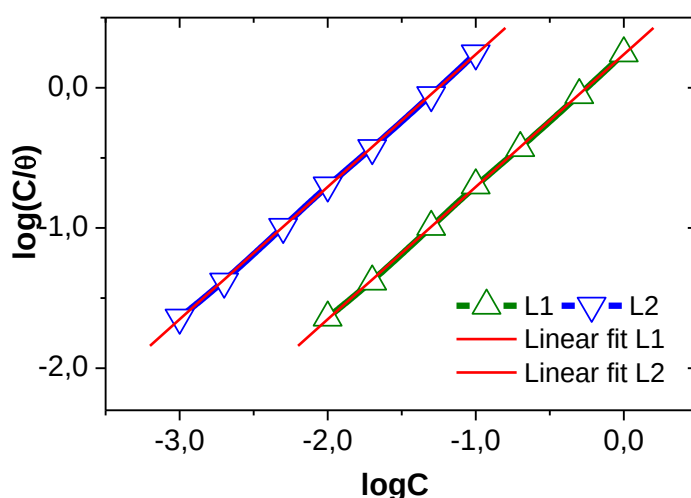
Năm 2014, Bammou và cộng sự đã áp dụng mô hình hấp phụ Langmuir được thiết lập theo dạng phương trình 3 của Virial Parson [127]:

$$\log\left(\frac{C}{\theta}\right) = \log C + \log\left(\frac{1}{b_{\text{ads}}}\right)$$

và vẽ đồ thị quan hệ giữa $\log(C/\theta)$ theo $\log C$. Theo tác giả Ameh hay Bammou, mô hình này phù hợp cho hấp phụ chất ức chế ăn mòn thép xây dựng trong môi trường axit H_2SO_4 [17, 127]. Kết quả áp dụng mô hình hấp phụ Langmuir cho các thông số điện hóa của hệ thép CT3/ DCS/ H_2SO_4 0,5 M được trình bày dưới đây.

3.3.1 Đẳng nhiệt hấp phụ xác định theo J_{corr} trong H_2SO_4 0,5 M

Áp dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir [9, 18, 21, 127] cho chất ức chế là phân đoạn tannin trong DCS, đối với thép xây dựng trong axit H_2SO_4 0,5 M thu được hình 3.33 dưới đây:



Hình 3.27. Áp dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Kết quả fitting tuyến tính $Y = A + B * X$ bằng phần mềm Origin được thể hiện trong bảng 3.17 cho thấy sự phù hợp cao của mô hình và số liệu thực nghiệm

Bảng 3.17. Kết quả fitting tuyến tính mô hình hấp phụ

STT	A	B	R ²	SD	N	P
1	0,10162 ± 0,00353	1,02482 ± 0,00293	0,99996	0,00521	7	<0,0001
2	1,12643 ± 0,00618	1,02482 ± 0,00293	0,99998	0,00522	7	<0,0001

1 - $\text{Log}(C/\theta) = 0,10162 + 1,02482\text{log}C$

2 - $\text{Log}(C/\theta) = 1,12643 + 1,02482\text{log}C$

Trong đó A, B: các hệ số của phương trình tuyến tính

R² : hệ số xác định (coefficient of determination)

SD : độ lệch chuẩn (Standard Deviation)

N : số phân tử

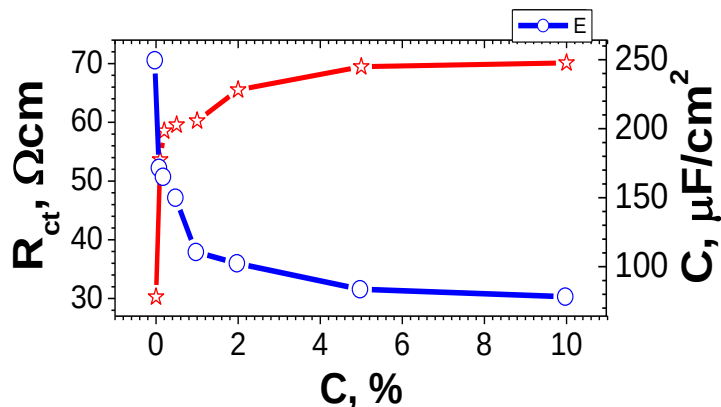
P : giá trị độ tin cậy (probability value)

3.3.2 *Đẳng nhiệt hấp phụ theo giá trị R_{ct} trong H₂SO₄ 0,5 M*

Kết quả R_{ct} thu được theo phương pháp tổng trở với dịch chiết sim trong môi trường H₂SO₄ 0,5M được thể trình bày bảng 3.18. Biến thiên giá trị R_{ct} và C_{dl} theo nồng độ ức chế được thể hiện tại Hình 3.34.

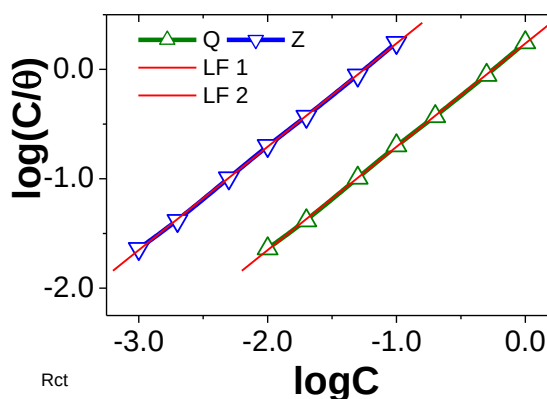
Bảng 3.18. Giá trị điện trở chuyển điện tích theo phương pháp tổng trở EIS

STT	C, %	Zr, Ωcm ²	-Zi, Ωcm ²	f, Hz	C1, μF/cm ²
1	0,0	30.272	13.355	23.906	249.640
2	0.1	53.621	24.929	19.679	171.628
3	0.2	58.523	22.916	21.419	165.084
4	0.5	59.553	24.682	21.419	150.026
5	1,0	60.254	20.786	34.265	110.693
6	2,0	65.535	20.587	34.265	102.472
7	5,0	69.458	27.451	34.265	83.701
8	10,0	70.135	29.858	34.265	78.259



Hình 3.28. Biến thiên R_{ct} và C_{dl} theo nồng độ ức chế

Áp dụng mô hình, tương tự như đối với J_{corr} cho chất ức chế là phân đoạn tannin trong nước chiết sim đối với thép CT3 trong môi trường axit H_2SO_4 0,5 M với số liệu đo IES được thể hiện tại hình 3.35 tính theo R_{ct} dưới đây:



Hình 3.29 Áp dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho ức chế ăn mòn từ DCS tính theo R_{ct}

Kết quả fitting tuyến tính $Y = A + B * X$ đối với hình 3.35 sử dụng phần mềm Origin trong bảng 3.19 cho thấy sự phù hợp cao của mô hình và số liệu thực nghiệm

Bảng 3.19. Kết quả fitting tuyến tính mô hình hấp phụ theo R_{ct}

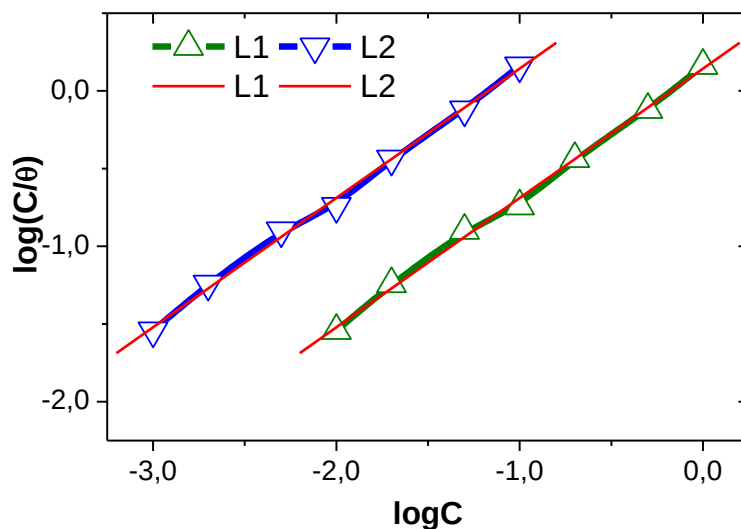
STT	A	B	R^2	SD	N	P
1	0.23778 ± 0.00771	0.94465 ± 0.0064	0.99989	0.01138	7	<0.0001
2	1.18243 ± 0.0135	0.94465 ± 0.0064	0.99989	0.01138	7	<0.0001

1 - $\text{Log}(C/\theta) = 0.238 + 0.945\text{log}C$

2 - $\text{Log}(C/\theta) = 1.182 + 0.945\text{log}C$

3.3.3 *Đẳng nhiệt hấp phụ theo giá trị C_{dl} trong H_2SO_4 0,5 M*

Áp dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir [9, 18, 21, 127] cho chất ức chế ăn mòn DCS trong hệ thép CT3 nhúng trong axit H_2SO_4 0,5 M, tính theo C_{dl} thu được từ đo tổng trở được thể hiện tại Hình 3.36 dưới đây:



Hình 3.30. Áp dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho dịch chiết sim tính theo C_{dl} thu được từ đo tổng trở

Kết quả fitting tuyến tính $Y = A + B * X$ với phần mềm Origin đối với đồ thị trên đây (hình 3.36) được trình bày trong trong bảng 3.20 cho thấy sự phù hợp cao của mô hình và số liệu thực nghiệm.

Bảng 3.20. Kết quả fitting tuyến tính mô hình hấp phụ theo C_{dl}

STT	A	B	R^2	SD	N	P
1	0.14335 ± 0.024	0.83219 ± 0.01993	0.99857	0.03541	7	<0.0001
2	0.97555 ± 0.04204	0.83219 ± 0.01993	0.99857	0.03541	7	<0.0001

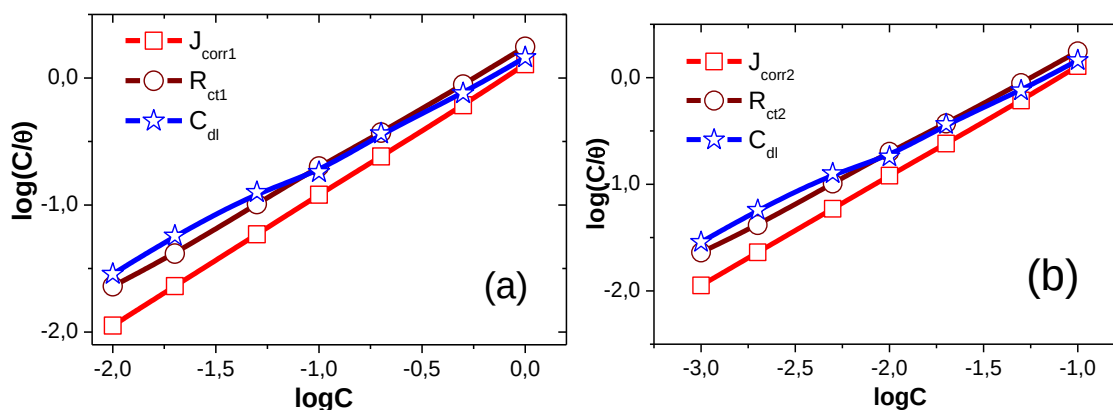
1 - $\text{Log}(C/\theta) = 0.143 + 0.832\text{log}C$

2 - $\text{Log}(C/\theta) = 0.976 + 0.832\text{log}C$

3.3.4 *Tính tương hợp của các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ trong H_2SO_4 0,5 M*

Kết quả so sánh áp dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir [9, 18, 21, 127] cho ức chế ăn mòn chiết từ sim trong hệ thép xây dựng nhúng trong axit

H₂SO₄ 0,5 M tính theo J_{corr} bằng phép đo LPR và tính theo R_{ct} và C_{dl} bằng phép đo EIS cho kết quả thu được tại hình 3.37 dưới đây:



Hình 3.31 (a, b). So sánh áp dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho DCS tính theo J_{corr} , R_{ct} và C_{dl}

Bảng 3.21. Phương trình tuyến tính đẳng nhiệt tính theo J_{corr} , R_{ct} và C_{dl}

Thông số tính		Phương trình mô phỏng	R^2	P
1	J_{corr}	$\text{Log}(C/\theta) = 0.10162 + 1.02482 \log C$	0.99999	<0.0001
	R_{ct}	$\text{Log}(C/\theta) = 0.238 + 0.945 \log C$	0.99989	<0.0001
	C_{dl}	$\text{Log}(C/\theta) = 0.143 + 0.832 \log C$		<0.0001
2	J_{cor}	$\text{Log}(C/\theta) = 1.12643 + 1.02482 \log C$	0.99989	<0.0001
	R_{ct}	$\text{Log}(C/\theta) = 1.182 + 0.945 \log C$	0.99989	<0.0001
	C_{dl}	$\text{Log}(C/\theta) = 0.976 + 0.832 \log C$		<0.0001

Ba thông số đại diện khác nhau, được xác định từ phép đo phân cực tuyến tính và đo tổng trở điện hóa, đều cho thấy có độ tuyến tính cao (R^2 xấp xỉ 1, P rất nhỏ), chứng tỏ mô hình được áp dụng là phù hợp.

Tuy nhiên giá trị tuyệt đối có sự chênh lệch nhất định, chủ yếu thể hiện ở cả hai hệ số tuyến tính A và B, xem bảng 3.22. Trong đó hệ số góc B (độ dốc tuyến tính) có ý nghĩa thể hiện sự khác biệt rõ nét nhất giữa các thông số đại diện.

**Bảng 3.22. So sánh độ dốc B và hằng số A
trong phương trình tuyến tính đẳng nhiệt**

STT	Thông số tính	A	B
1	J_{corr}	0.10162 ± 0.00353	1.02482 ± 0.00293
	R_{ct}	0.23778 ± 0.00771	0.94465 ± 0.0064
	C_{dl}	0.14335 ± 0.024	0.83219 ± 0.01993
2	J_{corr}	1.12643 ± 0.00618	1.02482 ± 0.00293
	R_{ct}	1.18243 ± 0.0135	0.94465 ± 0.0064
	C_{dl}	0.97555 ± 0.04204	0.83219 ± 0.01993

J_{corr} là thông số động học “trực tiếp” thể hiện tốc độ ăn mòn, có hệ số B lớn nhất $B = 1.02482$. R_{ct} là thông số động học gián tiếp tương quan với J_{corr} qua hằng số Tafel, có giá trị hệ số B nhỏ hơn.

Riêng điện dung C_{dl} là thông số nhiệt động học, chỉ liên quan đến sự hấp phụ lên bề mặt, có giá trị hệ số B nhỏ nhất, $B = 0.83219$. Điều này cho thấy hiệu ứng nồng độ tác động lên C_{dl} thấp hơn lên J_{corr} .

Việc sử dụng cả ba thông số, từ động học đến nhiệt động học, để tính toán cho phép kiểm chứng mức độ phù hợp của mô hình cũng như độ tin cậy của thực nghiệm, từ đó cho phép nghiên cứu và đánh giá chính xác hơn quá trình ức chế, nhất là về cơ chế tác động.

Kết luận: theo tính toán các thông số điện hóa cho thấy mô hình hấp phụ Langmuir là phù hợp nhất so với các mô hình hấp phụ lý thuyết khác. Như vậy, có thể nói trên bề mặt thép hình thành một lớp đơn phân tử chất bị hấp phụ (ở đây

là DCS sử dụng như một chất ức chế). Các trung tâm hấp phụ xuất hiện trên bề mặt thép do có vùng lực hóa trị chưa bão hòa. Lực hấp phụ trong trường hợp này có bản chất gần giống với lực hóa trị, giả định có tác dụng nhỏ, do vậy mỗi trung tâm chỉ giữ một phân tử chất bị hấp phụ và trên bề mặt tạo ra một lớp đơn phân tử chất bị hấp phụ. Các phân tử chất bị hấp phụ này chỉ tương tác với bề mặt chất hấp phụ, chứ không tương tác đến các phân tử khác.

3.4 Cơ chế ức chế ăn mòn thép CT3 của dịch chiết sim

Dựa trên việc chuẩn hóa biến thiên điện thế phân cực theo quá thế $\eta = \Delta E = E_{LP} - E_0$ (hay E_{corr}) trên đồ thị đường cong phân cực I / E , trên cả hai nhánh cả anot và catot, hiệu suất trên hai nhánh của đường cong phân cực tại mỗi điện phân cực E_{Pi} trong toàn bộ dải phân cực từ $-\Delta E$ đến ΔE được tính dựa theo công thức:

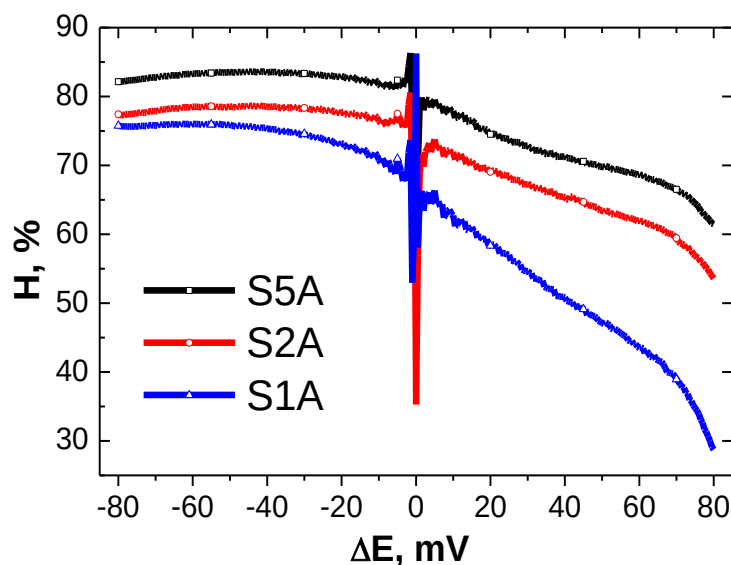
$$H = 100 * (1 - \frac{J_{Ci}}{J_{C0}}) \quad (3.2)$$

Trong đó:

- J_{C0} là dòng phân cực trong dung dịch không có chất ức chế ($C = 0$),
- J_{Ci} là dòng phân cực trong dung dịch có chất ức chế nồng độ C_i ($C_i > 0$).

Khoảng cách giữa hai điểm phân cực E_{Pi} và E_{Pi+1} thường là 0,5 mV đến 5 mV, khoảng đo $\Delta E = \pm 50$ đến ± 200 .

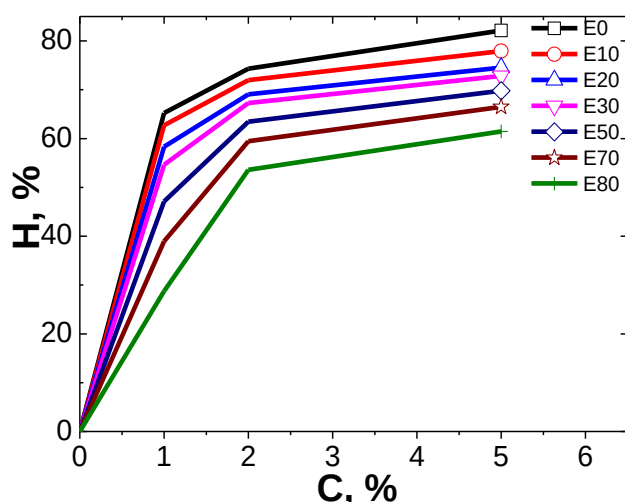
Đồ thị biểu thị biến thiên của hiệu suất ức chế theo điện thế phân cực, ở cả hai nhánh catot và anot sau khi tính toán được thể hiện tại hình 3.38.



Hình 3.32. Biến thiên của hiệu suất ức chế ăn mòn (%) theo điện thế phân cực, ở cả hai nhánh catot và anot

Tại $\Delta E = 0$ các tính H tương tự như phép tính thông thường từ giá trị dòng J_{corr} , theo đồ thị 3.38 ta thấy H có giá trị cao nhất. Với $\Delta E < 0$ (nhánh catot) H gần như ổn định trong khoảng 0 đến -80mV, và luôn có giá trị cao.

Tuy nhiên trong khoảng phân cực anot với $\Delta E = 0$ đến 80 mV, ở cùng nồng độ chất ức chế, hiệu suất ức chế H có xu hướng giảm dần theo phân cực anot, phân cực càng lớn độ giảm hiệu suất H càng cao. Với nồng độ chất ức chế thấp hiệu suất H có sự suy giảm lớn nhất, và sự suy giảm H diễn ra ngay ở giai đoạn đầu phân cực anot, hình 3.39.



Hình 3.33. Biến thiên của hiệu suất ức chế ăn mòn (%) theo nồng độ

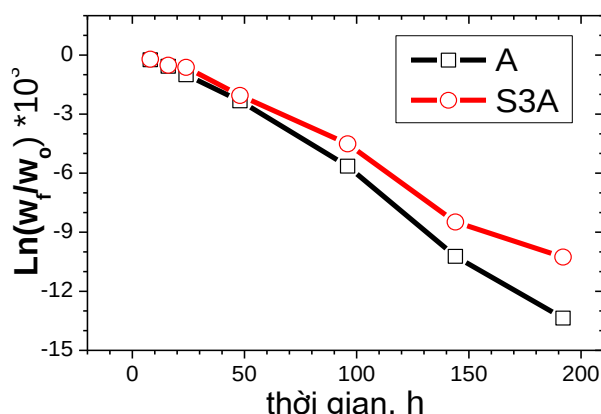
chất ức chế, ở các điện thế phân cực anot khác nhau (E_i , mV)

Từ kết quả này cho phép rút ra kết luận:

- Chất ức chế có cơ chế tác động chủ yếu ở nhánh phân cực catot, hiệu suất ức chế ổn định và có giá trị cao.
- Khả năng ức chế hòa tan anot thấp hơn, và có xu hướng giảm theo phân cực anot.

3.5 Mô hình động học đối với ức chế ăn mòn DCS

Trong trường hợp tác động của chất ức chế DCS đối với ăn mòn thép trong axit H_2SO_4 0,5 M áp dụng mô hình phản ứng bậc 1 với tương quan phụ thuộc giữa tổn hao khối lượng theo thời gian (phương trình 1.10 [28, 29] trên đây) lập được tương quan $\ln(w_f/w_0)$ theo t có dạng như đồ thị hình 3.40:



Hình 3.34. Biến thiên của $\ln(w_f/w_0)$ theo thời gian, thử nghiệm trong axit H_2SO_4 0,5M chứa DCS 0,5%

Kết quả fitting tuyến tính thu được phương trình tuyến tính, tương ứng cho đường đồ thị 1 và 2 trong hình, như sau:

$$1- y = -0.0718t + 0.5631 \quad R^2 = 0,9911$$

$$2- y = -0.0566t + 0.3979 \quad R^2 = 0,9875$$

Từ kết quả trên đây cho thấy độ tương quan chưa cao. Hơn nữa mô hình này tác giả Abeng [28] chưa chú trọng đến yếu tố bề mặt của mẫu (như diện tích, tương tác hấp phụ ...), và tỉ trọng của khối lượng mẫu ban đầu rất lớn, so với phần tổn hao khối lượng do ăn mòn.

Trong công trình của tác giả Salah H. mới đây [128] hoạt độ a đã được sử dụng trong nghiên cứu quá trình ăn mòn có ức chế trong axit. Hoạt độ a biến đổi theo thời gian thử nghiệm và được định nghĩa như sau:

$$a(t) = \frac{r_c(t)}{r_c(0)} \quad (3.3)$$

trong đó $a(t)$ là hoạt độ tại thời điểm t , $r_c(t)$ là tốc độ ăn mòn tại thời điểm t , $r_c(0)$ là tốc độ ăn mòn tại thời điểm $t=0$. Lưu ý là tại $t=0$ ta có hoạt độ $a(0) = 1$ [128]. Từ đó xác định được tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào biến số hoạt độ a theo công thức:

$$r_c(t) = r_c(0)a(t) \quad (3.4)$$

Từ các tương quan này lấy đạo hàm và tích phân sẽ thu được phương trình động học ăn mòn sau [128]:

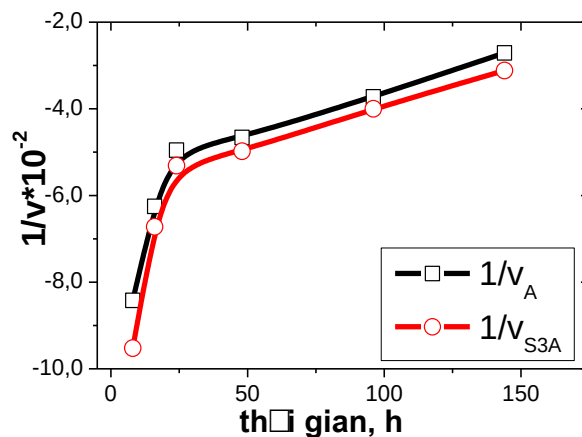
$$\frac{1}{r_c(t)} = \frac{1}{r_c(0)} + \frac{k}{r_c(0)} t \quad (3.5)$$

Hoặc có thể viết lại:

$$\frac{1}{v(t)} = \frac{1}{v(0)} + \frac{k}{v(0)} t$$

- $v(0)$ là tốc độ ăn mòn tại thời điểm $t=0$,
- $v(t)$ là tốc độ ăn mòn tại thời điểm t

Đồ thị $1/v(t)$ theo thời gian được thể hiện ở hình 3.41 sau.



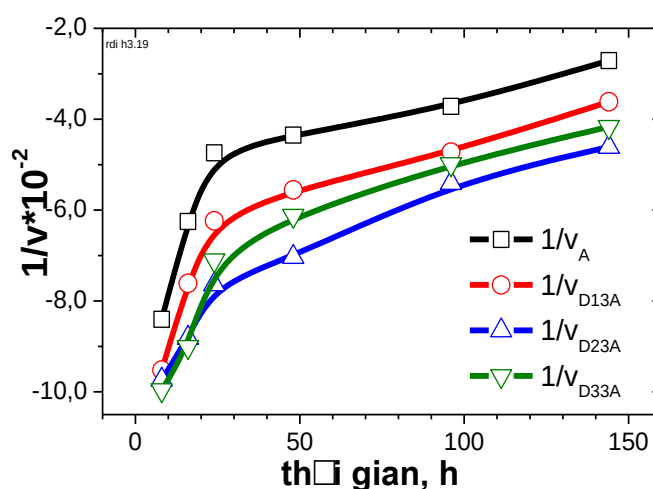
Hình 3.35. Biến thiên của $1/v$ theo thời gian thử nghiệm trong axit H_2SO_4 0,5M chứa DCS 0,5%

Có 2 vùng ăn mòn với biến thiên tốc độ ăn mòn khác nhau. Giai đoạn đầu $t < 48h$ tốc độ ăn mòn giảm nhanh do đó giá trị $1/v$ có độ dốc cao hơn. Độ tuyến tính của phương trình $1/v$ theo t đạt khá cao với cả hai hệ số R^2 đều lớn hơn 0,998. Kết quả này phù hợp với tài liệu đã công bố [128], trong đó thời gian khảo sát thường chỉ trong vòng 24h. Tương tự các tác giả khác cũng chỉ khảo sát động học ăn mòn có và không có ức chế trong thời gian 24h [28, 29, 128].

Mở rộng thời gian nghiên cứu, biến thiên của $1/v$ có thay đổi. Do tốc độ ăn mòn tăng lên, chủ yếu do diện tích bề mặt tiếp xúc đã tăng lên theo độ nhám tăng do ăn mòn gây ra, nên thông số $1/v$ có xu hướng giảm và ổn định. Nghiên cứu đến 150h cho thấy qui luật tuyến tính $1/v - t$ vẫn được duy trì, tuy nhiên hệ số tương quan giảm so với thời gian $t < 24h$, chỉ còn trong khoảng $0.99 < R^2 < 0.997$.

Qui luật động học này cũng cho thấy bậc phản ứng ăn mòn phù hợp là 2 [28, 29, 128], dù độ dốc biến thiên $1/v = f(t)$ có thay đổi, giảm nhiều trong khoảng thời gian thử nghiệm dài từ 25h đến 150h.

Nghiên cứu áp dụng mô hình động học trên đây cho các chất ức chế là các phân đoạn dịch chiết sim D1, D2 và D6 cho thấy biến thiên của $1/v$ theo t có dạng tương đương với DCS, có hai vùng $t < 25h$ và $t > 25h$ ($< 150h$) với tương quan tuyến tính, hình 3.36. Tuy nhiên bình phương hệ số tương quan R^2 không cao bằng trường hợp DCS, chỉ trong khoảng $0,97 < R^2 < 0,99$.



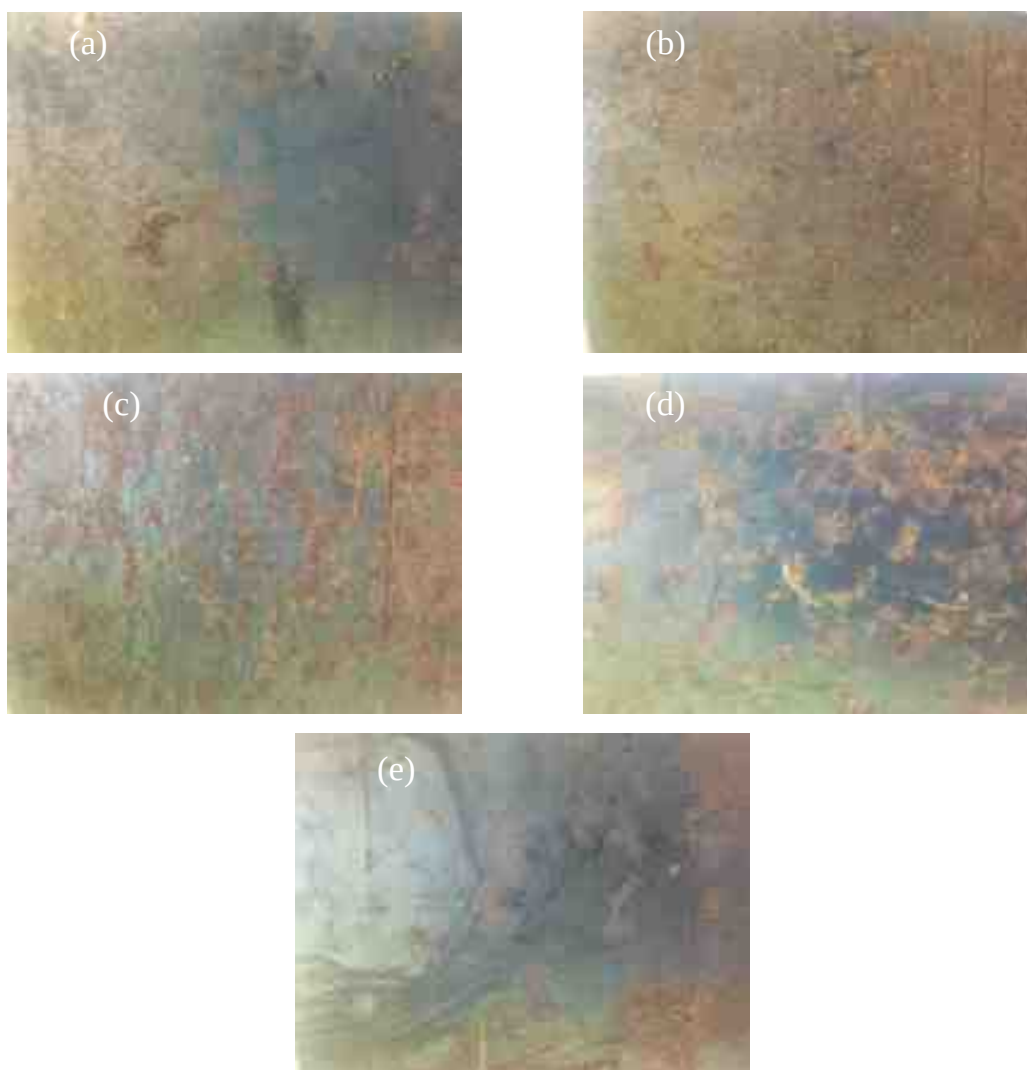
Hình 3.36. Biến thiên của $1/v$, theo thời gian

thử nghiệm trong axit H_2SO_4 0,5M có 0,5% các PDC khác nhau

Như vậy có thể khẳng định là động học ăn mòn có dạng $1/vt = kt + 1/v_0$, với v là tốc độ ăn mòn, t là thời gian thử nghiệm. Có hai vùng động học xác định: vùng 1 trong khoảng thời gian nghiên cứu ngắn nhỏ hơn 25h biến thiên của $1/vt$ lớn hơn thời gian nghiên cứu dài, trên 24 h đến 150h.

3.6 Ứng dụng DCS trong thực nghiệm tẩy gỉ thép

Các mẫu thép sử dụng đã bị gỉ được đánh giá theo ISO 8501-1 bằng phương pháp đánh giá trực quan bề mặt ở cấp B, bắt đầu xuất hiện gỉ. Đây cũng là cấp độ gỉ phổ biến và thường gặp nhất ở các mẫu thép.

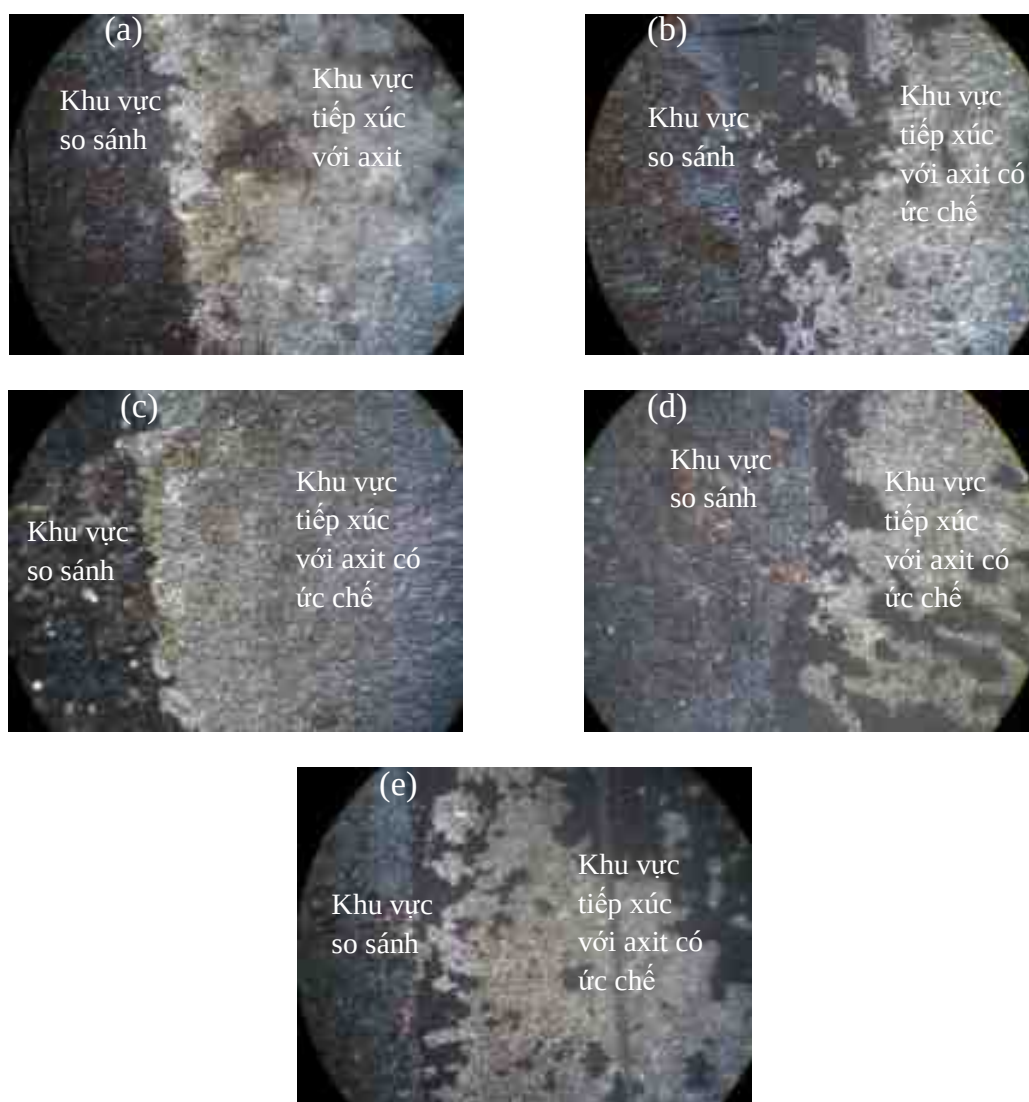


Hình 3.37 (a÷e). Hình ảnh các mẫu thép trước khi ngâm trong dung dịch tẩy gỉ

Khi tiến hành thử nghiệm trên thực tế, các mẫu thép gỉ đều được đánh số thứ tự và ngâm trong cùng một thời gian 10 phút trong các dung dịch axit H_2SO_4 0,5M có và không có chất ức chế. Hình ảnh các nền thép ở ranh giới phân được tẩy gỉ và không được tẩy gỉ được trình bày sau đây. Các mẫu thép được tẩy gỉ bằng dung dịch tương ứng thể hiện trong bảng 3.23 như dưới đây:

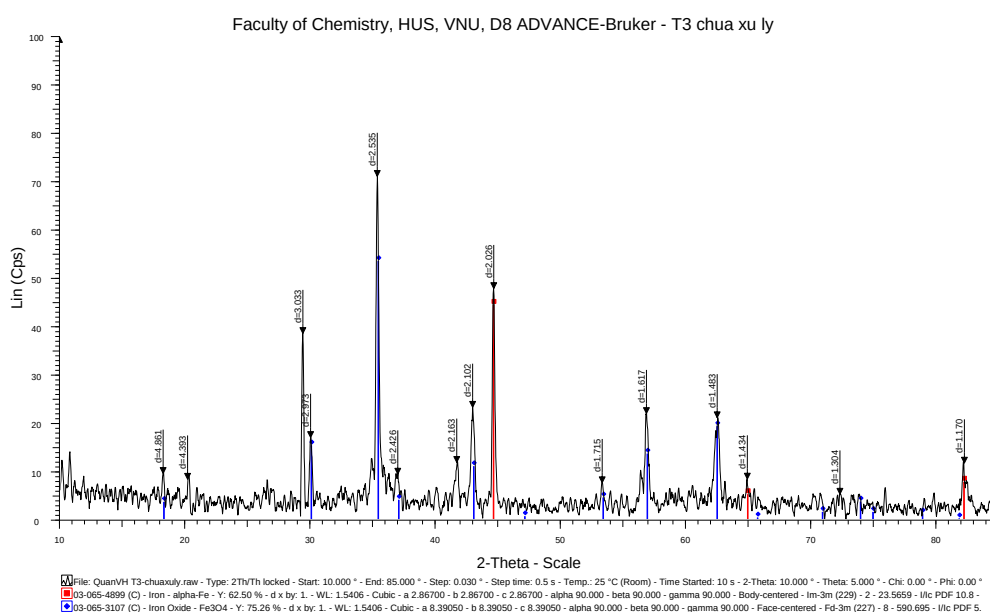
Bảng 3.23. Ký hiệu mẫu thép và dung dịch tẩy gỉ tương ứng

Mẫu thép gỉ	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Dung dịch	H_2SO_4 0,5M	S3A	D13A	S4A	D14A

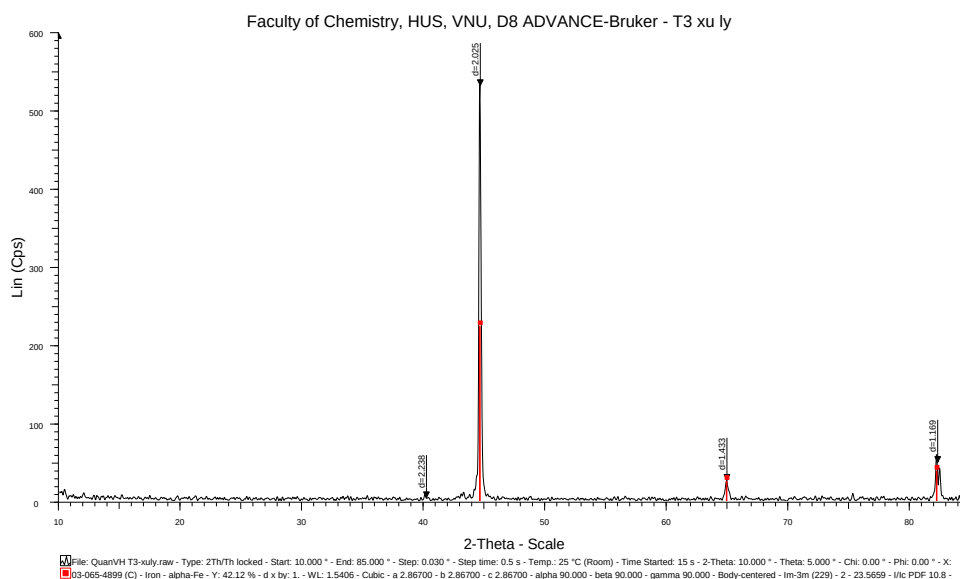


Hình 3.38. Ảnh nền thép sau khi tẩy gỉ phóng đại 100 lần dưới kính hiển vi

Dựa trên ảnh hiển vi quang học (Hình 3.44), có thể nhận thấy ở các mẫu, bề mặt phân cách giữa khu vực được tẩy gỉ và khu vực không được tẩy gỉ là rõ ràng. Ở mẫu gỉ (a) được xử lý trong dung dịch axit H_2SO_4 0,5M, trên nền vẫn xuất hiện gỉ màu nâu vàng, bề mặt tương đối gồ ghề với chiều sâu ăn mòn lớn hơn. Hiệu quả tẩy gỉ tốt nhất được quan sát thấy ở mẫu thép xử lý trong dung dịch D13A, sau quá trình tẩy, bề mặt mẫu đều, mịn hơn và sạch gỉ. Ở các mẫu khác, tuy lớp gỉ được làm sạch nhưng trên bề mặt xuất hiện lớp sản phẩm ăn mòn bám chặt phía ngoài (lớp màu xám đen).



Hình 3.39. Giản đồ XRD của bề mặt mẫu thép trước khi tẩy gỉ



Hình 3.40. Giải đồ XRD của bề mặt mẫu sau khi tẩy gỉ

Hình 3.45 và hình 3.46 cho thấy kết quả phân tích thành phần pha trên bề mặt mẫu thép trước và sau khi tẩy gỉ. Dựa trên kết quả phân tích giải đồ XRD của mẫu rỉ ở khu vực được xử lý và không được xử lý, có thể nhận thấy sự khác biệt rất rõ ràng. Sau khi được xử lý bằng dung dịch tẩy gỉ, thành phần oxit sắt từ xuất hiện trên bề mặt thép đã biến mất, thành phần αFe chiếm chủ đạo. Như vậy, có thể nói, dung dịch axit H_2SO_4 0,5M với sự có mặt của DCS hay các phân đoạn chiết đều có khả năng hòa tan tốt lớp rỉ sắt. Tuy nhiên, để bảo vệ được nền thép, tránh tổn thất do quá trình nền thép bị axit ăn mòn, giúp nền thép sau khi xử lý có độ nhám thấp hơn cần phải sử dụng ức chế. Chất ức chế từ dịch chiết lá sim tỏ ra phù hợp với quá trình tẩy gỉ trong môi trường axit do đáp ứng được nhiều yêu cầu chính như: hòa tan lớp rỉ tốt, bảo vệ nền, kinh tế và thân thiện với môi trường.

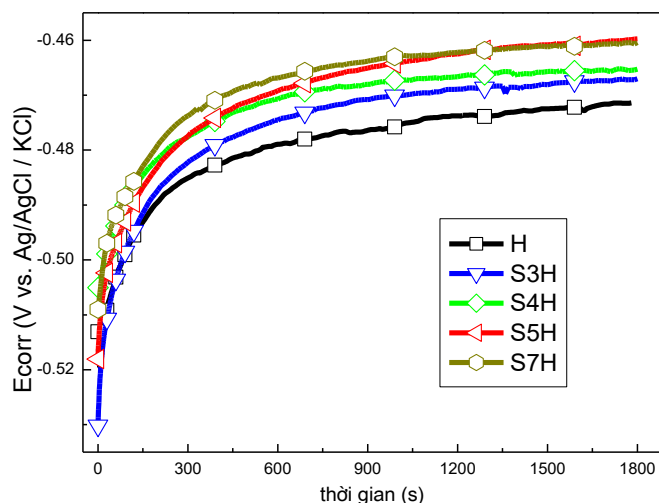
3.7 Khả năng ức chế ăn mòn của DCS trong môi trường axit khác

Sau các nghiên cứu cho thấy dịch chiết sim có tác dụng ức chế ăn mòn đối với thép CT3 trong môi trường axit H_2SO_4 0,5M, có thể nói việc ứng dụng dịch chiết sim làm chất ức chế ăn mòn trong công nghiệp, cụ thể với lĩnh vực tẩy gỉ thép, là khả thi. Tuy vậy, trên thực tế ứng dụng tẩy gỉ công nghiệp, các axit không được sử dụng riêng mà được phối hợp lẫn nhau. Trong khuôn khổ luận án, bên

cạnh môi trường axit H_2SO_4 , việc nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn của DCS trong axit HCl cũng đã được tiến hành.

3.7.1 Điện thế ăn mòn E_{corr} của DCS trong HCl 1M

Điện thế ăn mòn E_{corr} của mẫu thép nhúng trong các dung dịch, được đo theo thời gian đến giá trị ổn định. Kết quả thực nghiệm sự biến đổi E_{corr} dưới ảnh hưởng của các nồng độ dịch chiết sim khác nhau được thể hiện trong Hình 3.47.



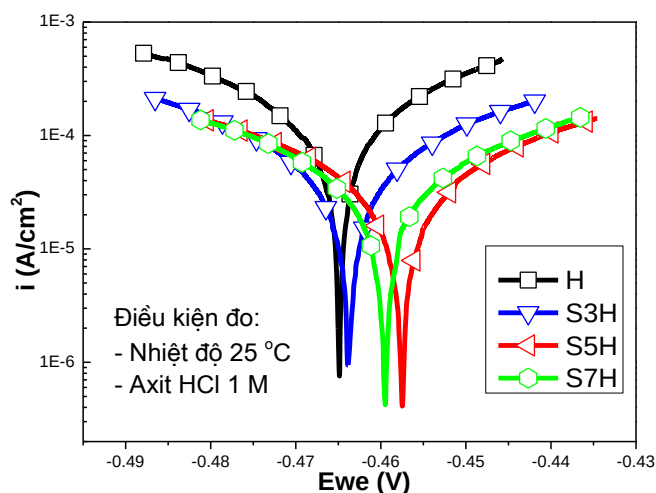
Hình 3.41. Điện thế ăn mòn (E_{corr}) của dịch chiết sim trong dung dịch HCl 1M

Có thể nhận thấy khi có mặt chất ức chế ăn mòn, điện thế ăn mòn E_{corr} bị chuyển dịch về phía dương, sự dịch chuyển về điện thế ăn mòn dương hơn thể hiện về mặt nhiệt động học sự kìm hãm, ngăn cản quá trình ăn mòn. Với các mẫu dung dịch nghiên cứu, điện thế ăn mòn có xu hướng biến đổi tương tự như nhau, quá trình biến đổi gồm có giai đoạn đầu dịch chuyển rất mạnh điện thế từ phía âm về phía dương hơn và giai đoạn ổn định điện thế, trong đó biến thiên điện thế giảm mạnh, sự chênh lệch và xu hướng dịch chuyển điện thế về phía dương vẫn xảy ra nhưng cường độ ít hơn nhiều lần. Giai đoạn đầu diễn ra trong khoảng thời gian từ lúc bắt đầu ngâm mẫu ($t = 0s$) cho tới $t = 300s$, sau đó điện thế ăn mòn thay đổi ít dần và hệ bắt đầu ổn định sau 1800 s. Điện thế ăn mòn dịch chuyển về phía dương hơn có thể do quá trình anot bị kìm hãm hoặc quá trình catot tăng cường. So với mẫu axit đối chiếu, điện thế ăn mòn của các mẫu có chứa DCS đều dịch chuyển

về phía dương hơn, tuy vậy sự dịch chuyển là không quá lớn từ 4-11 mV. Xu hướng biến đổi của điện thế ăn mòn phụ thuộc vào sự thay đổi nồng độ DCS có thể cho thấy tác dụng ức chế ăn mòn trong đó DCS có thể đóng vai trò như một chất ức chế hỗn hợp tác động lên cả hai quá trình anot và catot trong môi trường axit HCl.

3.7.2 Phương pháp phân cực tuyến tính

Đường phân cực tuyến tính dạng $\log|i|/E$ của thép trong hệ dung dịch có và không có DCS ở hàm lượng khác nhau được thể hiện ở hình 3.48.



Hình 3.42. Đường phân cực tuyến tính dạng $\log|i|/E$ của DCS trong HCl 1M

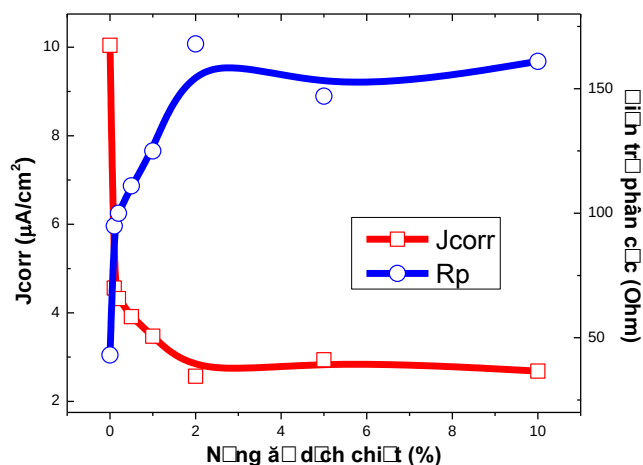
Để xác định R_p cần dựa trên độ dốc tại điện thế ăn mòn E_{corr} của đường cong phân cực tại khoảng điện thế ΔE nhỏ xung quanh của điện thế ăn mòn ($E_{am} \pm 25mV$), khi đó có thể coi đường cong phân cực là tuyến tính. Giá trị R_p theo tính toán đối với các nồng độ DCS tăng dần trong môi trường HCl 1 M được thể hiện tại bảng 3.24.

Bảng 3.24. Thông số điện hóa của thép trong HCl 1M với các nồng độ DCS

Mẫu	Điện thế cân bằng E_{corr} (mV)	Dòng ăn mòn i_{corr} (μA)	Điện trở phân cực R_p (Ohm)	Hiệu suất ức chế $H_{Rp}(\%)$
H	-431,721	275,075	43,1	0,00
S1H	-442,812	137,557	94,9	54,58

Mẫu	Điện thế cân bằng E_{corr} (mV)	Dòng ăn mòn i_{corr} (μA)	Điện trở phân cực R_p (Ohm)	Hiệu suất ức chế $H_{Rp}(\%)$
S2H	-443,248	128,224	100	56,90
S3H	-450,149	133,351	111	61,17
S4H	-451,644	89,639	125	65,52
S5H	-449,503	39,56	168	74,35
S6H	-455,182	41,186	147	70,68
S7H	-454,407	57,664	161	73,23

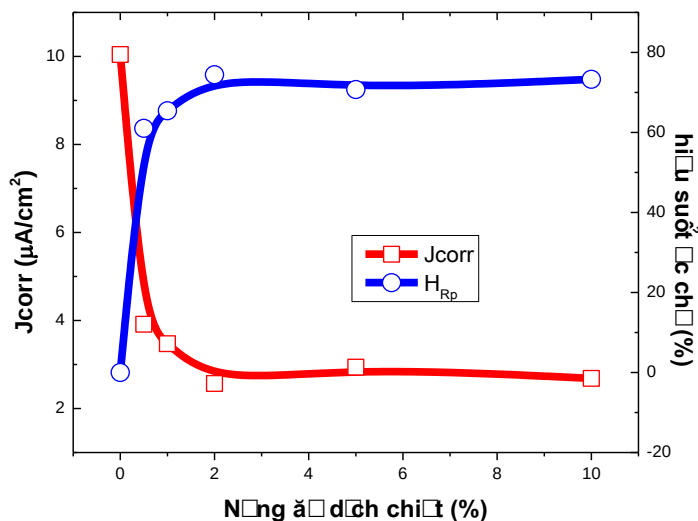
Trong môi trường HCl 1M, điện trở phân cực của các dung dịch có chứa DCS đều lớn hơn giá trị điện trở phân cực của thép trong axit khi không có dịch chiết sim. Giá trị R_p có xu hướng tăng khi tăng nồng độ DCS, thể hiện tại hình 3.49.



Hình 3.43. Biến thiên i_{corr} và R_p theo nồng độ DCS

Khi tăng nồng độ DCS từ 0-2%, mật độ dòng ăn mòn thay đổi giảm mạnh từ 275,075 xuống 128,224 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, điện trở phân cực cũng tăng tương ứng từ 43,1 lên đến 100 Ω . Sự biến đổi theo tỉ lệ nghịch của dòng ăn mòn và điện trở phân cực phù hợp với lý thuyết điện hóa của Stern-Geary. Từ giá trị điện trở phân cực hay dòng ăn mòn thu được sẽ xác định được hiệu quả bảo vệ của chất ức chế ăn mòn thông qua tính toán hiệu suất ức chế. Đường xu thế thể hiện mối tương quan

thay đổi của dòng ăn mòn và hiệu suất ức chế theo hàm lượng DCS sử dụng được trình bày trong hình 3.50.

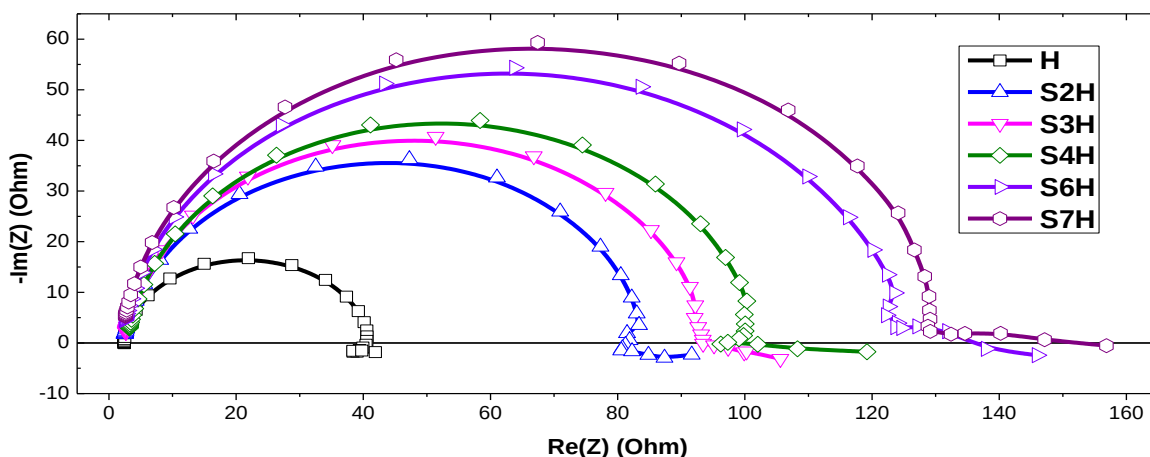


Hình 3.44. Tương quan dòng ăn mòn và hiệu suất ức chế theo nồng độ DCS

Trên cơ sở kết quả thu được, có thể thấy hiệu suất ức chế tuân theo quy luật tăng dần khi tăng nồng độ DCS sử dụng và đạt mức lớn nhất tới 74,4% tại nồng độ DCS 2%. Hiệu suất ức chế tăng mạnh đối với các dung dịch có mặt DCS ở hàm lượng thấp, sau đó tăng dần với các hàm lượng cao hơn và có xu hướng ổn định ở các dung dịch chứa hàm lượng DCS cao hơn 2%.

3.7.3 Phương pháp tổng trở điện hóa

Phổ tổng trở Nyquist trong các dung dịch có chứa DCS với các nồng độ khác nhau được xác định sau khi hệ đạt được điện thế ăn mòn ổn định và trình bày trong hình 3.51.

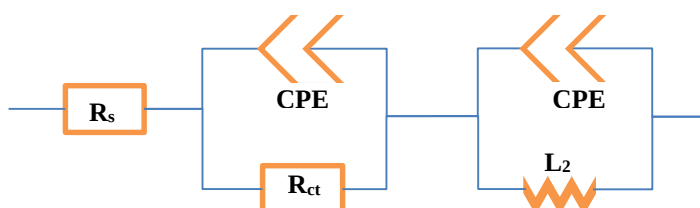


Hình 3.45. Phổ tổng trở Nyquist theo nồng độ DCS trong axit HCl 1M

Dạng của đường cong phổ thông nhất đối với các phép đo, gồm một bán cung ở vùng tần số cao và rẽ nhánh ở dưới trục thực ở vùng tần số thấp tương tự như các cung tổng trở đối với môi trường axit H_2SO_4 0,5M. Cung tròn tương ứng với quá trình ăn mòn đặc trưng bởi quá trình chuyển điện tích, qua tham khảo các tài liệu, đoạn nhánh rẽ tương ứng với sự phân tán và độ lặp lại của dữ liệu đo.

Độ lớn của cung tổng trở tăng lên khi tăng nồng độ DCS, cho thấy điện trở chuyển điện tích của hệ tăng khi gia tăng nồng độ DCS. Điện trở chuyển điện tích tỉ lệ nghịch với dòng ăn mòn, do vậy, có thể kết luận DCS làm giảm sự ăn mòn thép trong axit HCl 1M và khả năng ức chế ăn mòn tăng dần theo nồng độ DCS có trong dung dịch.

Đối với một hệ điện hóa có phản ứng điện cực với tốc độ không lớn và động học chuyển điện tích là chủ yếu, thì thông thường hệ được mô tả bằng một mạch tương đương gồm một điện trở dung dịch R_s mắc nối tiếp với đoạn mạch mắc song song gồm điện dung lớp kép C_{dl} và điện trở chuyển điện tích R_{ct} . Đối với hệ thép/axit HCl 1M có mặt DCS, mô hình mạch điện tương đương được đề xuất như hình 3.52 dưới đây.



Hình 3.46. Sơ đồ mạch điện tương đương của hệ thép/axit HCl 1M

Trong đó:

R_s : Điện trở dung dịch,

R_{ct} : Điện trở chuyển điện tích,

CPE: hằng số pha,

L: cuộn cảm.

Giá trị hiệu suất ức chế theo nồng độ DCS trong môi trường HCl 1M được tính toán theo điện trở chuyển điện tích của quá trình ăn mòn tại điện thế ăn mòn và thể hiện trong bảng 3.25.

Bảng 3.25. Hiệu suất ức chế ($H_{R_{ct}}$ %) của mẫu thép tại các hàm lượng DCS

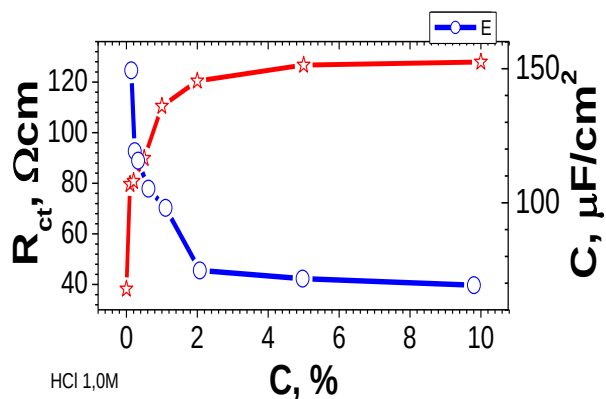
Nồng độ ức chế	Điện dung lớp kép C_{dl} (mF)	Điện trở chuyển điện tích R_{ct} (Ωcm^2)	Tần số tại - $Z_{i_{max}}$ (Hz)	Hiệu suất ức chế $H_{R_{ct}}$ (%)
H	0,1235	38,13	31,6296	0,00
S1H	0,1016	80,01	19,6788	52,35
S2H	0,08728	80,87	19,6788	52,85
S3H	0,08114	90,44	19,6788	57,84
S4H	0,06963	96,85	19,6788	60,63
S5H	0,06722	127,14	19,6788	70,01
S6H	0,0676	121,14	19,6788	68,53
S7H	0,06206	126,50	19,6788	69,86

Bảng 3.25 cho thấy khi tăng nồng độ DCS, giá trị điện trở R_{ct} tăng và giá trị C_{dl} giảm tương ứng. Có thể thấy DCS đã gây ảnh hưởng tới quá trình chuyển điện tích và qua đó gây tác động ức chế ăn mòn với nền thép. Giá trị C_{dl} giảm cho thấy có sự hình thành một lớp chất trên bề mặt kim loại làm tăng chiều dày lớp điện tích kép. Sự giảm giá trị của C_{dl} cũng có thể có nguyên nhân từ sự hấp phụ diễn ra trên bề mặt, làm tăng diện tích che phủ trên bề mặt kim loại và giảm các trung tâm hoạt động.

3.7.4 Đẳng nhiệt hấp phụ từ kết quả đo EIS trong HCl 1,0M

3.7.4.1 Mô hình đẳng nhiệt theo R_{ct}

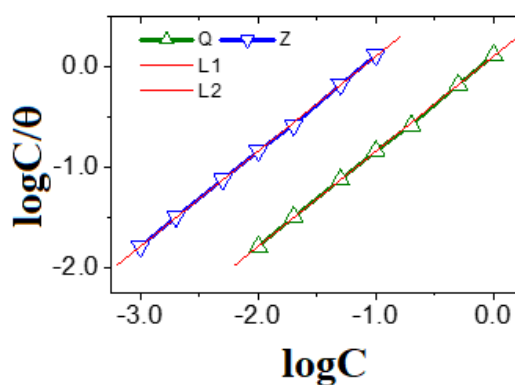
Đồ thị biểu diễn tương quan biến thiên giữa các giá trị R_{ct} và C_{dl} theo nồng độ DCS trong axit HCl 1 M theo hình 3.53 dưới đây:



Hình 3.47. Biến thiên R_{ct} và C_{dl} theo nồng độ DCS trong HCl 1M

3.7.4.2 Mô hình đẳng nhiệt theo R_{ct}

Áp dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho DCS đối với thép CT3 trên cơ sở R_{ct} trong axit HCl 1M thu được hình 3.54 dưới đây:



Hình 3.48. Mô hình Langmuir tính theo R_{ct} trong HCl 1M

Bảng 3.26. Kết quả fitting tuyến tính mô hình hấp phụ theo R_{ct}

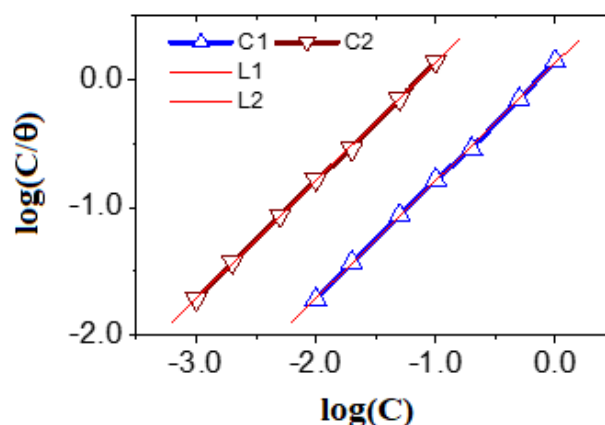
STT	A	B	R^2	SD	N	P
1	0.10784 ± 0.00913	0.94856 ± 0.00758	0.99984	0.01346	7	<0.0001
2	1.05641 ± 0.01598	0.94856 ± 0.00758	0.99984	0.01346	7	<0.0001

1 - $\log(C/\theta) = 0.108 + 0.949\log C$

2 - $\log(C/\theta) = 1.056 + 0.949\log C$

3.7.4.3 Mô hình đẳng nhiệt theo C_{dl}

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho DCS đối với thép CT3 theo C_{dl} trong axit HCl 1M được trình bày tại hình 3.55 dưới đây:



Hình 3.49. Mô hình Langmuir, dung dịch HCl 1M, tính theo C_{dl}

Bảng 3.27. Kết quả fitting tuyến tính mô hình hấp phụ theo C_{dl}

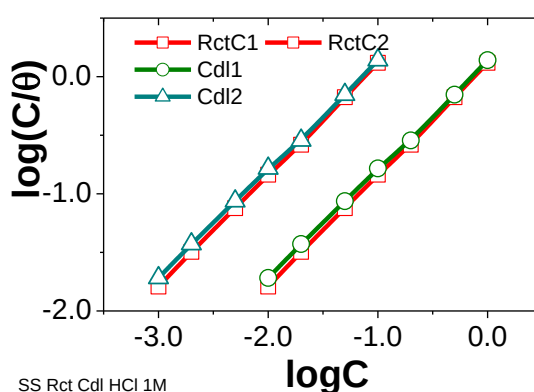
STT	A	B	R ²	SD	N	P
1	0.12749 ± 0.01069	0.9201 ± 0.00887	0.99977	0.01577	7	<0.0001
2	1.0476 ± 0.01872	0.9201 ± 0.00887	0.99977	0.01577	7	<0.0001

1 - $\text{Log}(C/\theta) = 0.1275 + 0.9201\text{log}C$

2 - $\text{Log}(C/\theta) = 1.0476 + 0.9201\text{log}C$

3.7.4.4 So sánh mô hình đẳng nhiệt theo R_{ct} và C_{dl}

Nhằm xác định sự tương hợp giữa mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir dựa trên hai thông số R_{ct} và C_{dl} trong axit HCl 1M, đồ thị biểu diễn tương quan so sánh được trình bày tại hình 3.56 dưới đây:



Hình 3.50. Mô hình Langmuir, dung dịch HCl 1M, so sánh kết quả tính theo R_{ct} và theo C_{dl}

Bảng 3.28. So sánh kết quả fitting tuyến tính mô hình Langmuir

STT	Tên	A	B
1	Rct	0.108	0.949
	Cdl	0.128	0.920
2	Rct	1.056	0.949
	Cdl	1.048	0.920

Như vậy, dịch chiết sim cho thấy hiệu quả ức chế tốt trong môi trường axit HCl 1M. Các giá trị về hiệu suất ức chế của DCS trong axit HCl 1M đều tương đương với axit H₂SO₄ 0,5M, điều này đã mở ra khả năng sử dụng DCS làm chất tẩy gỉ và xử lý bề mặt thay thế đối với thép CT3 trong công nghiệp, do thông thường, dung dịch tẩy gỉ được phối trộn từ các thành phần gồm có 2 axit nêu trên và các chất ức chế khác.

KẾT LUẬN

Trong khuôn khổ nội dung của luận án, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu chế tạo dịch chiết sim (DCS), phân lập các phân đoạn chiết có độ phân cực cao (D1-D6) và làm giàu tannin (T) từ dịch chiết sim đồng thời khảo sát, so sánh, đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của chúng đối với thép CT3 trong một số môi trường axit H_2SO_4 0,5 M, HCl 1 M. Kết quả thu được của luận án như sau:

1. Đã chế tạo thành công dịch chiết sim đồng thời sử dụng phương pháp sắc ký cột Dianion (chất hấp phụ là Dianion HP-20) phân lập được 06 phân đoạn chiết từ D1÷D6 và phương pháp sắc ký (chất hấp phụ Sephadex LH-20) để làm giàu tannin trong dịch chiết sim. Thông qua các phương pháp sắc ký lớp mỏng, phổ hồng ngoại, Folin-Ciocalteu, phương pháp định tính, định lượng tannin của A.Hagerman, kết quả cho thấy các phân đoạn chiết và phần tannin sau khi làm giàu có chứa các liên kết $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$ và nhân thơm.

2. Đã khảo sát, so sánh, đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết sim, các phân đoạn chiết và phần tannin đối với thép CT3 trong môi trường axit H_2SO_4 0,5 M. Kết quả cho thấy dịch chiết sim là một chất ức chế, hoạt động theo cơ chế hấp phụ và ức chế chủ yếu trên nhánh catot, thành phần có tác động ức chế chính là tannin.

3. Dịch chiết sim làm thế ăn mòn chuyển dịch về phía dương hơn và làm giảm dòng ăn mòn ngay cả ở nồng độ thấp trong hệ thép CT3/ H_2SO_4 0,5 M. Hiệu suất ức chế của dịch chiết sim biến động tùy theo nồng độ và môi trường, đạt từ 66-86% trong các phép đo điện hóa và khoảng 45% theo đánh giá dựa trên tổn hao khối lượng. Phân đoạn chiết D1 đã thể hiện khả năng ức chế tốt hơn các phân đoạn chiết khác trong môi trường axit H_2SO_4 0,5 M.

4. Đã xác định được mô hình hấp phụ, cơ chế ức chế ăn mòn và động học ức chế phù hợp cho dịch chiết sim trong môi trường axit H_2SO_4 0,5 M. Kết quả cho thấy dịch chiết sim ức chế ăn mòn theo mô hình hấp phụ Langmuir. Động học ăn

mòn có dạng $1/vt = kt + 1/v_0$, có hai vùng động học xác định: vùng nằm trong khoảng thời gian nghiên cứu ngắn, nhỏ hơn 25 giờ với biến thiên của $1/v$ theo t có độ dốc lớn hơn và vùng nằm trong khoảng thời gian dài từ 24 h đến 150h.

5. Đã khảo sát khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết sim trong môi trường axit HCl 1M, hiệu suất ức chế đến trên 80%, cơ chế ức chế tuân theo mô hình hấp phụ Langmuir.

6. Đã đưa ra giải pháp sơ bộ để ứng dụng DCS để tẩy gỉ thép, hiệu quả tẩy gỉ tốt nhất được quan sát thấy ở mẫu thép xử lý trong dung dịch D13A, bề mặt thép sau khi tẩy gỉ đồng đều, mịn hơn và sạch hơn so với các mẫu khác.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. **Vo An Quan**, Nguyen Tuan Anh, Tran Thi Ha, Le Xuan Que (2018). *Electrochemical behavior of mild steel in HCl 1M medium with the presence of rose myrtle leaves extraction*, Tạp chí Khoa học Công nghệ, 56 (3B) (2018) 63-70.
2. **Quan Vo An**, Nam Nguyen Hoai, Nguyen Van Chien, Do Tra Huong, Que Le Xuan (2017). *Study on Rhodomyrtus tomentosa water extract and its fraction as a green corrosion inhibitor on mild steel substrate in H₂SO₄ 0.5M*, Proceedings “The 6th Asian Symposium on Advanced Materials: Chemistry, Physics & Biomedicine of Functional and Novel Materials, ASAM-6, Tạp chí Khoa học Công nghệ, 567-571.
3. **Võ An Quân**, Đào Bích Thủy, Phạm Thị Lý, Phạm Thị Hà, Phùng Minh Lượng, Nguyễn Văn Tuấn, Lý Quốc Cường, Lê Xuân Quế (2017). *Hiệu ứng ức chế của dịch chiết cây sim đến ăn mòn thép CT3 trong môi trường H₂SO₄ 0,5M*, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T.22, Số 3/2017, 53-57.
4. **Võ An Quân**, Trần Thị Hà, Lục Văn Thụ, Lê Xuân Quế (2014). *Đánh giá sơ bộ khả năng ức chế ăn mòn thép của nước chiết lá sim trong môi trường axit*, Tạp chí Khoa học Công nghệ, trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Số 24, p. 50-53.
5. **Võ An Quân**, Trần Thị Hà, Lục Văn Thụ, Đỗ Trà Hương, Lê Xuân Quế (2014). *So sánh khả năng ức chế ăn mòn kim loại của dịch chiết sim và chè xanh trong axit sulphuric*, Tạp chí Hóa học, T.52(6B), p. 98-102

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Đã chế tạo thành công dịch chiết sim đồng thời sử dụng phương pháp sắc ký cột Dianion (chất hấp phụ là Dianion HP-20) phân lập được 06 phân đoạn chiết từ D1÷D6 và phương pháp sắc ký (chất hấp phụ Sephadex LH-20) để làm giàu tannin trong dịch chiết sim.

2. Đã khảo sát, so sánh, đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết sim, của các phân đoạn chiết sim, của tannin được làm giàu từ dịch chiết sim đối với thép CT3 đồng thời nghiên cứu và đưa ra mô hình hấp phụ ức chế ăn mòn, cơ chế ức chế ăn mòn và mô hình động học của dịch chiết sim trong môi trường axit H_2SO_4 0,5M.

3. Đã đưa ra được kết luận cho thấy dịch chiết sim là một chất ức chế theo cơ chế hấp phụ với tác động nhánh catot là chính trong đó thành phần có tác động chính đến quá trình ức chế ăn mòn của dịch chiết sim đối với thép CT3 trong môi trường axit là tannin có mặt trong DCS. Từ đó, ứng dụng dịch chiết sim để thử nghiệm tẩy gỉ trên mẫu thực tế, nhằm ứng dụng làm chất ức chế ăn mòn thân thiện môi trường trong lĩnh vực tẩy gỉ, đặc biệt đối với một số hệ tẩy rửa axit trong công nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Sharma, S.K., *Green Corrosion Chemistry and Engineering - Opportunities and Challenges*. 2012: Wiley-VCH.
2. Hung, L.Q., V.T.T. Ha, and P.H. Phong, *Setup a System for Screening of Vietnamese Natural Products Used for Corrosion Inhibitors*, in *International Corrosion Engineering Conference 2010*. 2010: Hanoi, Vietnam. p. S6-17-P.
3. Hải, L.T., P.T.T. Trang, et al., *Nghiên cứu chiết tách, xác định thành phần hoá học của hợp chất TANIN từ lá chè xanh và khảo sát tính chất ức chế ăn mòn kim loại của nó*. Tạp chí Hoá học và công nghệ, Đại học Đà Nẵng, 2000. **1**(36).
4. Hai, L.T., *A Study on the Corrosion Inhibition of CT3 Steel of Polyphenol Extracted from Mangrove Bark in Quangnam Province*, in *International Corrosion Engineering Conference 2010*. 2010: Hanoi, Vietnam. p. No S1-17-P.
5. Quế, L.X., Lục Văn Thu, et al., *Nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn thép CT38 của nước chiết chè xanh Thái Nguyên trong dung dịch H₂SO₄ 1M*. Tạp chí Khoa học và công nghệ, 2010. **48**(3A): p. 63-67.
6. Que, L.X. and L.V. Thu, *Water extract of green tea old leaves as a metal corrosion inhibitor*. Journal of chemistry, 2010. **48**(5): p. 574 – 579.
7. Thu, L.V. and L.X. Que, *Study on steel corrosion inhibition effect of caffeine extracted from green tea byproduct*. Vietnam Journal of Chemistry, 2012. **50**(5): p. 575-578.
8. Khang, P.V., V.A. Tuấn, et al., *Một số đặc điểm điện hóa của poliphenol chiết từ chè Thái Nguyên*, in *Tuyển tập các công trình Hội nghị khoa học và công nghệ hoá học hữu cơ toàn quốc lần thứ tư*. 2007, Hội Hoá học Việt Nam: Hà Nội. p. 628-633.
9. Sastri, V.S., *Green corrosion inhibitors - Theory and Practice* in *Wiley Series in Corrosion*, W. Revie, Editor. 2011, John Wiley & Sons, Inc.
10. Liên, T.N., *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*. 2004, Hà Nội: NXB KH&KT.
11. Lộc, N.T., *Ăn mòn và bảo vệ vật liệu* 2009, ĐH Bách Khoa TP HCM.
12. Sến, T.X., *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*. 2006: NXB Đại học Quốc Gia Hà Nội.
13. Korb, L.J. and D.L. Olson, *ASM Handbook*. Vol. 13. 1992: Corrosion-ASM International.
14. Kuznetsov, Y.I., *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*. 1996: Springer Science+ Business Media, LLC.
15. Thảo, T.T., *Nghiên cứu tính chất điện hóa và khả năng ức chế ăn mòn thép cacbon thấp trong môi trường axit của một số hợp chất có nguồn gốc tự nhiên* 2012, Viện Hóa học: Hà Nội.

16. Guo, L., C. Qi, et al., *Toward understanding the adsorption mechanism of large size organic corrosion inhibitors on an Fe(110) surface using the DFTB method*. RSC Advances, 2017. **7**: p. 29042-29050.
17. Ameh, P.O. and N.O. Eddy, *Theoretical and experimental studies on the corrosion inhibition potentials of 3-nitrobenzoic acid for mild steel in 0.1 M H₂SO₄*. Cogent Chemistry 2016. **2**: **1253904**.
18. Smialowska, Z.S. and G. Wieczorek, *Adsorption isotherms on mild steel in H₂SO₄ solutions for primary aliphatic compounds differing in length of the chain*. Corrosion Science, 1971. **11**: p. 843.
19. Trassate, S., *Acquisition and analysis of fundamental parameters in the adsorption of organic substances at electrodes*. Journal of Electroanalytic Chemistry, 1974. **53**: p. 335.
20. Bockris, J. and D. Swinkels, *Adsorption of n-decylamine on solid metal electrodes*. J Electrochem Soc, 1964. **111**: p. 736.
21. Langmuir, I., *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids*. J Am Chem Soc 1947. **39**: p. 1848
22. Khadom, A.A., *Generalisation of corrosion reaction kinetic models for steels in inhibited acidic media*. Materials Research Innovations, 2013. **17**: p. 194-199.
23. Suleiman, I.Y., O.B. Oloche, and S.A. Yaro, *The development of a mathematical model for the prediction of corrosion rate behaviour for mild steel in 0.5 M sulphuric acid*. ISRN Corrosion, 2013. **Volume 2013**: p. 9.
24. Omotoma, M. and O.D. Onukwuli, *Modeling the Corrosion Inhibition of Mild Steel in HCl Medium with the Inhibitor of Pawpaw Leaves Extract*. Portugaliae Electrochimica Acta 2016. **34**(4): p. 287-294
25. Aigbodion, V.S., S.B. Hassan, et al., *The development of mathematical model for the prediction of ageing behaviour for Al-Cu-Mg/bagasse ash particulate composites*. Journal of Minerals and Materials Characterization & Engineering, 2010. **9**(10): p. 907–917.
26. Oloche, O.B., S.A. Yaro, and E.G. Okafor, *Analytical correlation between varying corrosion parameters and corrosion rate of Al-4.5Cu/10%ZrSiO₄ composite in hydrochloric acid by rare earth chloride*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **472**(1-2): p. 178–185.
27. Vallance, C., *Reaction Kinetics*. 2017: Department Of Chemistry, University Of Oxford.
28. Abeng, F.E., V.D. Idim, and P.J. Nna, *Kinetics and Thermodynamic Studies of Corrosion Inhibition of Mild Steel Using Methanolic Extract of Erigeron floribundus (Kunth) in 2 M HCl Solution*. World News of Natural Sciences (WNOFNS), 2017. **10**: p. 26-38.
29. Abeng, F., M. Ikpi, et al., *Corrosion Inhibition and Adsorption Characteristics of API 5L X-52 Steel by an Antibiotic Drug in HCl Solution*. International Research Journal of Pure & Applied Chemistry, 2017. **15**(3): p. 1-12.

30. Raja, P.B. and M.G. Sethuraman, *Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review*. ScienceDirect, Materials Letters 2008. **62**: p. 113-116.
31. Papavinasam, S., *Chapter 71, "Corrosion inhibitors", Uhlig's corrosion handbook*, ed. E.R.W. Revie. 2000, N.Y.: John Wiley & Sons, Inc.
32. Hosary, A.A.E., R.M. Saleh, and A.M.S.E. Din, *Corrosion inhibition by naturally occurring substances—I. The effect of Hibiscus subdariffa (karkade) extract on the dissolution of Al and Zn*. Corrosion Science, 1972. **12**(12): p. 897-904.
33. Saleh, R.M., A.A. Ismail, and A.A.E. Hosary, *Corrosion inhibition by naturally occurring substances: VII. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit-peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids*. British Corrosion Journal, 1982. **17**(3): p. 131 – 135.
34. Chalchat, J.C., R.P. Garry, et al., *Essential Oils of Rosemary (Rosmarinus officinalis L.). The Chemical Composition of Oils of Various Origins (Morocco, Spain, France)*. Journal of Essential Oil Research, 1993. **5**(6): p. 613 – 618.
35. Kliskic, M., J. Radoservic, et al., *Aqueous extract of Rosemarinus officinalis L. as inhibitor of Al-Mg alloy corrosion in chloride solution*. J. Appl. Electrochem, 1993. **30**: p. 823 – 830.
36. Bendahou, M.A., M.B. Benadellah, and B.B. Hammouti, *A study of rosemary oil as a green corrosion inhibitor for steel in 2M H₃PO₄*. Pigment & Resin Technol, 2007. **35**: p. 95 – 100.
37. Quariachi, E.E., J. Paolini, et al., *Adsorption properties of Rosmarinus officinalis oil as green corrosion inhibitors on C38 steel in 0.5 M H₂SO₄*. Acta Metallurgica Sinica, 2010. **23**(1): p. 13 – 20.
38. Buchweishaija, J., *Physicochemicals as green corrosion inhibitors in various corrosive media: a review*. Tanz. J. Sci, 2009. **35**: p. 77 – 92.
39. Jokar, M., T.S. Farahani, and B. Ramezanzadeh, *Electrochemical and surface characterizations of morus alba pendula leaves extract (MAPLE) as a green corrosion inhibitor for steel in 1M HCl*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016. **63**: p. 436–452.
40. Soltani, N., N. Tavakkoli, et al., *Silybum marianum extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 1.0 M HCl*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**: p. 3217–3227.
41. Bouyanzer, A., B. Hammouti, and L. Majidi, *Pennyroyal oil from Mentha pulegiumas corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl*. Materials Letters 2006. **60**: p. 2840–2843.
42. R. Saratha, S. V. Priya, and P.Thilagavathy, *Investigation of citrus aurantiifolia leaves extract as corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl*. E-Journal of Chemistry, 2009. **6**(3): p. 785 – 795.

43. Sobhi, M., H.H. El-Noamany, and A.Y. El-Etre, *Inhibition of carbon steel corrosion in acid medium by Eruca sativa extract*. J. Bas. & Environ. Sci., 2014. **1**: p. 164 – 173.
44. M. Chellouli, D. Chebabe, et al., *Corrosion inhibition of iron in acidic solution by a green formulation derived from Nigella sativa L.* Electrochimica Acta, 2016. **204**: p. 50-59.
45. Rose, K., B.-S. Kim, et al., *Surface protection of steel in acid medium by Tabernaemontana divaricata extract: Physicochemical evidence for adsorption of inhibitor*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **214**: p. 111-116.
46. Ekpe, U.J., E.E. Ebenso, and U.J. Ibok, *Inhibitory Action of Azadirachta Indica Leaves Extract on Corrosion of Mild Steel in Tetraoxosulphate (VI) acid*. J.W. Afr.Sci. Assoc, 1994. **37**: p. 13-30.
47. Ebenso, E.E. and U.J. Ekpe, *Kinetic study of corrosion and corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄ using Carica papaya leaves extract*. W. Afri. Jour. Biol. Appl. Chem, 1996. **41**: p. 21-27.
48. Okafor, P.C. and E.E. Ebenso, *Inhibitive action of Carica papaya extracts on the corrosion of mild steel in acidic media and their adsorption characteristics*. Pigment & Resin Technol., 2007. **36**: p. 134 -140.
49. Okafor, P.C., U.J. Ekpe, et al., *Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by Allium sativum*. Bull. Electrochem, 2005. **21**: p. 347-352.
50. Okafor, P.C., V.I. Osabor, and E.E. Ebenso, *Eco friendly corrosion inhibitors: Inhibitive action of ethanol extracts of Garcinia Kola for the corrosion of aluminium in acidic medium*. Pigment & Resin Technol., 2007. **36**: p. 299-305.
51. Eddy, N.O. and E.E. Ebenso, *Adsorption and inhibitive properties of ethanol extracts of Musa sapientum peels as a green corrosion inhibitor for mild steel in H₂SO₄*. African Journal of Pure and Applied Chemistry, 2008. **2**(6): p. 046 – 054.
52. Oguzie, E.E., *Corrosion inhibitive effect and adsorption behaviour of Hibiscus sabdariffa extract on mild steel in acidic media*. Portugaliae Electrochimica Acta, 2008. **26**: p. 303-314
53. Okafor, P.C., M.E. Ikpi, et al., *Inhibitory action of Phyllanthus amarus extracts on the corrosion of mild steel in acidic media*. Corrosion Science, 2008. **50**: p. 2310–2317.
54. Udofia, P.G., P.J. Udoudoh, et al., *Synergistic effect of temperature of acetone extraction of Piper guineense on maize weevil (Sitophilus zeamays) by mixture experimental design*. Advances in Natural and Applied Sciences, 2008. **2**(2): p. 43-38.
55. Ebenso, E.E., N.O. Eddy, and A.O. Odiongenyi, *Corrosion inhibitive properties and adsorption behaviour of ethanol extract of Piper guinensis as a green corrosion inhibitor for mild steel in H₂SO₄*. African Journal of Pure and Applied Chemistry, 2008. **2**(11): p. 107-115.

56. Umoren, S.A., I.B. Obot, et al., *Gum Arabic as a potential corrosion inhibitor for aluminium in alkaline medium and its adsorption characteristics*. Anti-corrosion Methods & Material, 2006. **53**: p. 277-282.
57. Umoren, S.A., I.B. Obot, et al., *Corrosion inhibition of aluminium using exudates gum from Pachylobus edulis in the presence of halide ions in HCl*. E-Journal of Chemistry, 2008. **5**: p. 355 – 364.
58. Obi-Egbedi, N.O., I.B. Obot, and S.A. Umoren, *Spondias mombin L. as a green corrosion inhibitor for aluminium in sulphuric acid: Correlation between inhibitive effect and electronic properties of extracts major constituents using density functional theory*. Arabian Journal of Chemistry, 2012. **5**: p. 361–373.
59. Umoren, S.A., I.B. Obot, et al., *Eco-friendly Inhibitors from Naturally occurring exudate gums for aluminium corrosion inhibition in acidic medium*. Port Electrochim Acta 2008. **26**: p. 267-282.
60. Abdallah, M., *Guar gum as corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solutions*. Port Electrochim Acta 2004. **22**: p. 161-175.
61. Umoren, S.A. and E.E. Ebenso, *Studies of anti-corrosive effect of Raphia hookeri exudates gum – halide mixtures for aluminium corrosion in acidic medium*. Pigment & Resin Technol., 2008. **37**: p. 173 – 182.
62. Harborne, J.B., *Phytochemical Methods A guide to modern techniques of plant analysis*. Third edition ed. 1998: Chapman & Hall. 317.
63. Lahhit, N., A. Bouyanzer, et al., *Fennel (Foeniculum vulgare) essential oil as green corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution*. Portugaliae Electrochimica Acta, 2011. **29**(2): p. 127 – 138.
64. Singh, M.R., P. Gupta, and K. Gupta, *The litchi (Litchi Chinensis) peels extract as a potential green inhibitor in prevention of corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution*. Arabian Journal of Chemistry, 2015.
65. Singh, A., Y. Lin, et al., *Ginkgo biloba fruit extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for J55 steel in CO₂ saturated 3.5% NaCl solution*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **24**: p. 219–228.
66. Ambrish Singh, Ishtiaque Ahamad, and M.A. Quraishi, *Piper longum extract as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution*. Arabian Journal of Chemistry, 2012.
67. Singh, A., I. Ahamad, et al., *Inhibition effect of environmentally benign Karanj (Pongamia pinnata) seed extract on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011. **15**(6): p. 1087-1097.
68. Singh, A., V.K. Singh, and M.A. Quraishi, *Effect of fruit extracts of some environmentally benign green corrosion inhibitors on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution*. J. Mater. Environ. Sci., 2010. **1**(3): p. 162 –174.

69. Bribri, A.E., M. Tabyaoui, et al., *Temperature effects on the corrosion inhibition of carbon steel in 1M HCl solution by methanolic extract of Euphorbia falcata L.* J. Mater. Environ. Sci., 2011. **2**(2): p. 156 – 165.
70. Loto, C.A., *Inhibition effect of Tea (Camellia Sinensis) extract on the corrosion of mild steel in dilute sulphuric acid.* J. Mater. Environ. Sci., 2011. **2**(4): p. 335-344.
71. Senthooran, R. and N. Priyantha, *Inhibition of Corrosion of Copper in HCl by Tea Leaves Extracts: I. Corrosion Rate Measurements.* Annual Research Journal of SLSAJ, 2012. **12**: p. 01-10.
72. Tan, K.W., M.J. Kassim, and C.W. Oo, *Possible improvement of catechin as corrosion inhibitor in acidic medium.* Corrosion Science, 2012. **65**: p. 152–162.
73. Loto, C.A., R.T. Loto, and A.P.I. Popoola, *Inhibition Effect of Extracts of Carica Papaya and Camellia Sinensis Leaves on the Corrosion of Duplex (α β) Brass in 1M Nitric acid.* International Journal of ELECTROCHEMICAL Science, 2011. **6** p. 4900 - 4914.
74. Fallavena, T., M. Antonow, and R.S.e. Goncalves, *Caffeine as non-toxic corrosion inhibitor for copper in aqueous solutions of potassium nitrate.* Applied Surface Science, 2006. **253**: p. 566–571.
75. Bhawsar, J., P.K. Jain, and P. Jain, *Experimental and computational studies of Nicotiana tabacum leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium.* Alexandria Engineering Journal, 2015.
76. Eduok, U.M., S.A. Umoren, and A.P. Udoh, *Synergistic inhibition effects between leaves and stem extracts of Sida acuta and iodide ion for mild steel corrosion in 1M H₂SO₄ solutions.* Arabian Journal of Chemistry, 2012. **5**: p. 325–337.
77. Nathiya R.S. and R. Vairamuthu, *Evaluation of Dryopteris cochleata leaf extracts as green inhibitor for corrosion of aluminium in 1 M H₂SO₄.* Egyptian Journal of Petroleum, 2016.
78. Swaroop, B.S., S.N. Victoria, and R. Manivannan, *Azadirachta indica leaves extract as inhibitor for microbial corrosion of copper by Arthrobacter sulfureus in neutral pH conditions — A remedy to blue green water problem.* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016. **64**: p. 269–278.
79. Fuchs-Godec, R. and G. Zerjav, *Corrosion resistance of high-level-hydrophobic layers in combination with Vitamin E – (α -tocopherol) as green inhibitor.* Corrosion Science, 2015. **97**: p. 7–16.
80. Mehdipour, M., B. Ramezanzadeh, and S.Y. Arman, *Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H₂SO₄.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **21**: p. 318–327.

81. Ji, G., S. Anjum, et al., *Musa paradisica* peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 2015. **90**: p. 107–117.
82. Muhamad, F.M., M. Jamaludin, et al., *Antioxidant Activity of Rhodomyrtus tomentosa (Kemunting) Fruits and Its Effect on Lipid Profile in Induced-cholesterol New Zealand White Rabbits*. *Sains Malaysiana*, 2014. **43**(11): p. 1673–1684.
83. Loto, C.A., O.O. Joseph, et al., *Corrosion Inhibitive Behaviour of Camellia Sinensis on Aluminium Alloy in H₂SO₄*. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 2014. **9**: p. 1221 - 1231.
84. Loto, C.A., O.O. Joseph, and R.T. Loto, *Adsorption and Inhibitive Properties of Camellia Sinensis for Aluminium Alloy in HCl*. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE* 2014. **9**: p. 3637 - 3649.
85. Dariva, C.G. and A.F. Galio, “*Corrosion Inhibitors*”, *Principles, Mechanisms and Applications, Developments in Corrosion Protection*, ed. D.M.A. (Ed.). 2014: Intech.
86. Muthukrishnan, P., B. Jeyaprabha, and P. Prakash, *Adsorption and corrosion inhibiting behavior of Lannea coromandelica leaf extract on mild steel corrosion*. *Arabian Journal of Chemistry* 2013.
87. Uwah, I.E., P.C. Okafor, and V.E. Ebiekpe, *Inhibitive action of ethanol extracts from Nauclea latifolia on the corrosion of mild steel in H₂SO₄ solutions and their adsorption characteristics*. *Arabian Journal of Chemistry*, 2013. **6**: p. 285–293.
88. Fouda, A.E.-A.S., D. Mekkia, and A.H. Badr, *Extract of Camellia sinensis as Green Inhibitor for the Corrosion of Mild Steel in Aqueous Solution*. *Journal of the Korean Chemical Society*, 2013. **57**, No.2: p. 264-271.
89. Filippov, L.O., V.V. Severov, and I.V. Filippova, *Mechanism of starch adsorption on Fe–Mg–Al-bearing amphiboles*. *International Journal of Mineral Processing* 2013. **123**: p. 120-128.
90. Yaro, A.S., A.A. Khadom, and R.K. Wael, *Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid*. *Alexandria Engineering Journal*, 2013. **52**: p. 129–135.
91. Hoa, N.T. and L.T. Hải. *Nghiên cứu tính chất ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch NaCl 3,5% của tanin tách vỏ cây thông Caribaea*. in *Tuyển tập báo cáo hội nghị Sinh viên nghiên cứu khoa học lần thứ 7*. 2010. ĐH Đà Nẵng.
92. Hải, L.T., *Nghiên cứu sự ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch NaCl và sử dụng làm lớp lót màng sơn của hợp chất polyphenol tách từ vỏ cây đước*. *Tạp chí KH&CN, Đại học Đà Nẵng*, 2010. **5**(40): p. 77-83.
93. Trang, P.T.T., *Nghiên cứu bán tổng hợp carboxyl methy cellulose (CMC) hòa tan từ cellulose thân tre và ứng dụng làm chất ức chế ăn mòn kim loại*. 2011, Đại học Đà Nẵng.

94. Huyền, B.T.T., *Nghiên cứu chất ức chế xanh chiết xuất từ vỏ quả họ cam để chống ăn mòn cho thép trong môi trường axit*. 2015, ĐH Bách khoa Hà Nội: Hà Nội.
95. Giang, P.T., V.T.T. Ha, and L.Q. Hung. *Screening Vietnamese natural products for new environmentally friendly materials for corrosion protection*. in *International scientific conference on 'Chemistry for Development and Integration'*. 2008.
96. Ha, V.T.T., P.T. Giang, et al., *Use of cyclic polarisations to evaluate corrosion inhibitive properties of ginger extract*. Vietnam Journal of Chemistry, 2009. **T47**(5A): p. 168-173.
97. Ha, V.T.T., P.T. Giang, et al., *Electrochemical behaviour of artemisia as corrosion inhibitor of iron in aqueous media*. Vietnam Journal of Chemistry, 2009. **T47**(6B): p. 67-72.
98. Phong, P.H., N.H. Anh, et al. *Investigation of corrosion inhibition of Vietnames Cafe extract for carbon steel*. in *International scientific conference on 'Chemistry for Development and Integration'*. 2008.
99. Bogaerts, W., V.T.T. Ha, et al. in *Nanotech conference & Expo*. 2009.
100. Bích, Đ.H., Đ.Q. Chung, et al., *Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam*. Vol. 2. 2004, Hà Nội: NXB Khoa học và kỹ thuật.
101. Hui, W.-H., M.-M. Li, and K. Luk, *Triterpenoids and steroids from Rhodomyrtus tomentosa*. Phytochemistry, 1975. **14**: p. 833-834.
102. Hui, W.-H. and M.-M. Li, *Two new triterpenoids from Rhodomyrtus tomentosa*. Phytochemistry, 1976. **15**: p. 1741-1743.
103. Liu, Y., A. Hou, et al., *Isolation and structure of hydrolysable tannins from Rhodomyrtus tomentosa*. Natural Product Research and Development, 1998. **10**(1): p. 14-19.
104. Salni, D., M.V. Sargent, et al., *Rhodomyrton, an Antibiotic from Rhodomyrtus tomentosa* Aust. J. Chem., 2002. **55**: p. 229 – 232.
105. Giang, P.M., T.T. Ha, et al., *Contribution to the Study on Polar Constituents from the Buds of Rhodomyrtus tomentosa (Ait.) Hassk. (Myrtaceae)*. Journal of Chemistry, 2007. **45**(6): p. 749 - 750.
106. Hiranrat, A. and W. Mahabusarakam, *New acylphloroglucinols from the leaves of Rhodomyrtus tomentosa*. Tetrahedron 2008. **64**: p. 11193–11197.
107. Tung, N.H., Y. Ding, et al., *New anthracene glycosides from rhodomyrtus tomentosa stimulate osteoblastic differentiation of mc3t3-e1 cells*. Arch Pharm Res, 2009. **32**(4): p. 515-520.
108. Hiranrat, A., *Chemical Constituents from Rhodomyrtus tomentosa (Aiton) Hassk. and Antibacterial Activity*. 2010.
109. Lai, T.N.H., M.-F. Herent, et al., *Piceatannol, a potent bioactive stilbene, as major phenolic component in Rhodomyrtus tomentosa*. Food Chemistry, 2013. **138**: p. 1421–1430.

110. Lai, T.N.H., C.M. André, et al., *Optimisation of extraction of piceatannol from Rhodomyrtus tomentosa seeds using response surface methodology. Separation and Purification Technology*, 2014. **134**: p. 139–146.
111. Liu, H.-X., W.-M. Zhang, et al., *Isolation, synthesis, and biological activity of tomentosol A from the leaves of Rhodomyrtus tomentosa*. RSC Adv., 2016. **6**: p. 25882–25886.
112. Wanrudee Hiranrat, Asadhawut Hiranrat, and W. Mahabusarakam, *Rhodomirtosones G and H, minor phloroglucinols from the leaves of Rhodomyrtus tomentosa*. Phytochemistry Letters, 2017. **21**: p. 25-28.
113. Hamid, H.A., S.S.Z.R. Mutazah, and M.M. Yusoff, *Rhodomyrtus tomentosa: a phytochemical and pharmacological review*. Asian J Pharm Clin Res, 2017. **10**(1): p. 10-16.
114. Strumeyer and Malin, *Condensed tannins in grain sorghum. Isolation, fractionation, and characterization*. J. Agric. Food Chem., 1975. **23**(5): p. 909-914
115. Hagerman, A.E., *Tannin Handbook*. 2002, Hagerman laboratory.
116. Hagerman, A.E., K.M. Riedl, et al., *High molecular weight plant polyphenolics (tannins) as biological antioxidants*. J. Agric. Food Chem., 1998.
117. Hagerman, A.E. and L.G. Butler, *Assay of condensed tannins or flavonoidoligomers and related flavonoids in plants*. Meth Enz 1994. **234**: p. 429-437.
118. Kumazawa, S., M. Taniguchi, et al., *Antioxidant activity of polyphenols in Carob Pods*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002. **50**: p. 373-377.
119. LI, P., T.C. TAN, and J.Y. LEE, *Impedance Spectra Of The Anodic Dissolution Of Mild Steel In Sulfuric Acid*. Corrosion Science, 1996. **38**(11): p. 1935- 1955.
120. Arshad, M., A. Beg, and Z.A. Siddiqui, *Infrared Spectroscopic Investigation of Tannins*. Die Angewandte Makromolekulure Ghemie, 1969. **7**: p. 67-78.
121. Thụ, L.V., *Nghiên cứu hiệu ứng và cơ chế chống ăn mòn kim loại của một số chất chiết từ phụ phẩm cây chè*. 2012, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam.
122. Collazo, A., X.R. Nóvoa, et al., *The corrosion protection mechanism of rust converters: An electrochemical impedance spectroscopy study*. Electrochimica Acta, 2010. **55**: p. 6156–6162.
123. Perron, N.R., H.C. Wang, et al., *Kinetics of iron oxidation upon polyphenol binding*. The Royal Society of Chemistry, 2010. **39**: p. 9982–9987.
124. Pantoja-Castroa, M.A. and H. González-Rodríguez, *Study by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis of Tannins and Tannic acid*. Revista latinoamericana de química, 2011. **39**(3): p. 107-112.

125. Ricci, A., K.J. Olejar, et al., *Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in the Characterization of Tannins*, *Applied Spectroscopy Reviews*. 2015, Taylor & Francis.
126. Amin, M.A., S.S.A. El-Rehim, et al., *The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies*. *Electrochimica Acta*, 2007. **52**(11): p. 3588-3600.
127. Bammou, L., M. Belkhaouda, et al., *Corrosion inhibition of steel in sulfuric acidic solution by the Chenopodium ambrosioides extracts*. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 2014. **16**: p. 83–90.
128. Aljbou, S.H., *Modeling of corrosion kinetics of mild steel in hydrochloric acid in the presence and absence of a drug inhibitor*. *Portugaliae Electrochimica Acta* 2016. **34**(6): p. 407-416.