

KHẢO SÁT TÍNH NĂNG ĐIỆN HÓA CỦA DẦU BẢO QUẢN KIM LOẠI TRÊN CƠ SỞ PHÂN ĐOẠN NẶNG DẦU MỠ VIỆT NAM VÀ DẦU NITRÔ HÓA

Nguyễn Thị Phương Thoa

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Nguyễn Huệ Trự

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới và Bảo vệ Môi trường

(Bài nhận ngày 27/03/2000)

TÓM TẮT: Đã tiến hành khảo sát tính năng điện hóa của dầu bảo quản kim loại, được chế tạo từ phân đoạn nặng dầu mỏ Việt Nam và dầu nitro hóa, bằng các phương pháp đo điện thế ăn mòn, phân cực thế động và tổng trở điện hóa. Kết quả cho thấy, dầu bảo quản với 10% phụ gia nitro hóa có khả năng ức chế cao và lâu dài quá trình ăn mòn thép trong môi trường NaCl 0,5M. Khi tăng nồng độ phụ gia, hiệu ứng ức chế anốt ổn định, trong khi đó hiệu ứng ức chế catốt có xu hướng tăng dần. Dựa trên phổ tổng trở, có thể sơ bộ kết luận rằng, dầu nitro hóa trong thành phần phân đoạn nặng dầu mỏ Việt Nam, ức chế quá trình ăn mòn nhờ vào sự hấp phụ trên bề mặt điện cực.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phân đoạn nặng dầu mỏ Việt Nam đã được nghiên cứu và ứng dụng làm dầu mỡ bảo quản kim loại từ giữa những năm 90. Kết quả thử nghiệm sau nhiều năm cho thấy dầu mỡ bảo quản trên cơ sở phân đoạn này và một số phụ gia như dầu nitro hóa, thể hiện hiệu quả bảo vệ cao đối với kim loại đen [1, 2]. Vì đây là loại vật liệu bảo quản mới, bước đầu sử dụng chủ yếu nguồn nguyên liệu từ dầu mỏ Việt Nam, nên chưa có thông báo khảo sát bản chất của quá trình thông qua các phương pháp điện hóa.

Mặc dù từ lâu phân cực điện hóa được sử dụng để nghiên cứu ăn mòn kim loại nhưng đối với các hệ lớp phủ có điện trở cao thì phương pháp này còn gặp nhiều hạn chế. Tuy vậy, nhờ những tiến bộ mới về mặt thiết bị, hiện tại đã có thể khảo sát được quá trình điện hóa xảy ra trên bề mặt điện cực, dưới màng dầu mỡ, cũng như sơ bộ đánh giá được tốc độ ăn mòn bằng kỹ thuật này [3]. Gần đây, phương pháp tổng trở điện hóa (EIS) đã thể hiện hiệu quả cao trong nghiên cứu hệ có độ dẫn điện thấp như sơn phủ và dầu mỡ bảo quản [4, 5, 6].

2. THỰC NGHIỆM.

2.1. Vật liệu và hóa chất:

Đối tượng khảo sát là thép cacbon có thành phần như trong Bảng 1. Điện cực làm việc được gia công từ loại thép trên. Bề mặt điện cực được xử lý phù hợp với tiêu chuẩn ASTM G1-90 [7]. Mẫu thép được phủ màng dầu mỡ theo quy trình của tài liệu [3]. Dung dịch khảo sát trong mọi trường hợp là NaCl 0,5M.

Bảng 1. Thành phần hóa học của thép điện cực (%)

C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr
0,14÷0,22	0,30÷0,65	0,15÷0,35	<0,05	<0,04	<0,30	<0,30

Tính năng của phân đoạn nặng dầu mỏ Việt Nam (ký hiệu FO) được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Tính chất hóa lý của phân đoạn FO

Tỉ trọng 15/5, kg/l	0,945	Hàm lượng lưu huỳnh, %	0,18
Nhiệt độ nóng chảy, °C	44,7	Hàm lượng cốc, %	1,31
Độ nhớt ở 20°C, CSt	2919	Hàm lượng paraffin, %	51,6
Độ nhớt ở 100°C, CSt	43	Điểm chớp cháy, °C	146

Dầu nitro hóa được điều chế bằng phản ứng nitro hóa dầu khoáng (độ nhớt khoảng 10 mm²/s) với HNO₃ 60% [8, 9]. Dầu nhận được có các chỉ tiêu sau:

- Độ nhớt động học, 100°C, mm²/s 60 – 65
- Trị số kiềm tổng, mgKOH/g > 3,5
- Độ tro, % > 3,5

Các mẫu nghiên cứu được chế tạo từ phân đoạn nặng dầu mỏ Việt Nam (FO) và dầu nitro hóa với thành phần theo Bảng 3.

Bảng 3. Thành phần dầu bảo quản trên cơ sở nền FO

Hợp phần	Hàm lượng, % khối lượng				
	M1	M2	M3	M4	M5
Dầu nền từ FO	100	97,5	95	92,5	90
Dầu nitro hóa	0	2,5	5	7,5	10

2.2. Phương pháp phân cực thế động.

Phân cực thế động được thực hiện bằng Potentiostat Wenking LT-78 kết nối với máy vi tính theo quy trình ASTM G5-94 và ASTM G59-91 [10, 11]. Tốc độ quét 1 mV/s cho tất cả các lần đo. Độ nhạy: 0,1. Tốc độ ăn mòn được xác định theo phương trình Stern-Geary (1) trong phương pháp điện trở phân cực với hệ số b_a và b_c lấy từ phép ngoại suy Tafel.

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot (b_a + b_c) \cdot R_p} \quad (1)$$

Hiệu quả ức chế được tính theo công thức: $\gamma = \frac{i_{corr}^0}{i_{corr}}$ (2)

Với i_{corr} và i_{corr}^0 tương ứng là mật độ dòng ăn mòn khi có và không có chất ức chế.

2.3. Phương pháp tổng trở.

Phép đo tổng trở được khảo sát bằng hệ đo điện hóa ba điện cực. Potentiometer được kết hợp với Potentiostat Wenking 72 của Đức để xác định giá trị điện thế ăn mòn biến đổi theo thời gian cho đến khi ổn định. Tổng trở điện hóa được đo trên máy Solartron Schlumberger 1250 và thiết bị chuyển đổi Interface 1286. Thực hiện chế độ

đo potentiostatic tại vùng thế ăn mòn từ tần số 65 kHz đến 0,01 Hz, ở nhiệt độ phòng, trong dung dịch NaCl 0,5M. Các kết quả tính toán dựa theo tài liệu [6, 12]

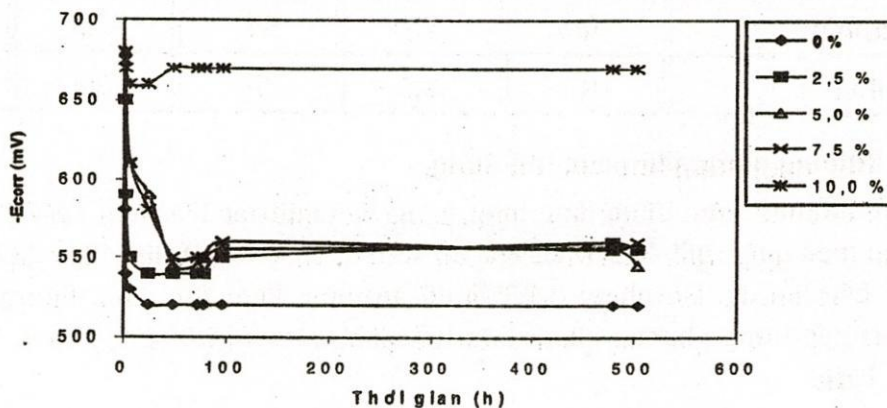
3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Điện thế ăn mòn.

Để tìm hiểu bản chất quá trình ức chế của dầu bảo quản trên cơ sở nền FO dầu mỏ Việt Nam và phụ gia nitơ hóa, đã tiến hành khảo sát quá trình điện hóa xảy ra trên điện cực thép khi phủ dầu bảo quản với các thành phần ức chế khác nhau. Bảng 4 biểu diễn sự phụ thuộc điện thế ăn mòn E_{corr} vào thời gian ngâm mẫu ở các nồng độ ức chế khác nhau trong màng dầu. Giá trị E_{corr} của mẫu thép nền là -444 mV.

Bảng 4. Điện thế ăn mòn thép ($-E_{corr}$) khi có màng dầu với lượng ức chế khác nhau

Nồng độ ức chế (%)	Điện thế ăn mòn - E_{corr} (mV) sau thời gian (h)									
	1	2	6	24	48	72	78	96	480	504
0	580	540	530	520	520	520	520	520	520	520
2,5	650	590	550	540	540	540	540	550	560	555
5,0	680	650	610	590	545	545	550	555	555	545
7,5	680	650	610	580	550	550	550	560	555	560
10	675	670	660	660	670	670	670	670	670	670



Hình 1: Sự biến đổi điện thế của điện cực thép phủ dầu với những nồng độ chất ức chế khác nhau trong dung dịch NaCl 0,5 M theo thời gian ngâm.

Bảng 4 và Hình 1 cho thấy điện thế ăn mòn thép khi có màng dầu lệch về phía âm so với điện thế thép nền trong cùng môi trường.

Đối với màng dầu không chứa phụ gia ức chế ăn mòn, thì điện thế ăn mòn dịch chuyển dần về phía dương trong vòng 6 giờ ngâm mẫu và sau đó giữ tương đối ổn định trong suốt thời gian thử nghiệm là 504 giờ. Thời điểm thế âm bắt đầu lệch về phía dương thay đổi tùy theo hàm lượng phụ gia trong dầu : 24 giờ đối với mẫu chứa 2,5%; 48 giờ đối với mẫu 5% và 7,5% ức chế ăn mòn. Riêng đối với mẫu chứa 10% ức chế ăn mòn, điện thế âm được giữ ổn định trong suốt thời gian thử nghiệm. Điều đó có nghĩa,

để giữ hiệu quả lâu dài của phụ gia trong dầu, cần đảm bảo một nồng độ ức chế tối thiểu. Mặt khác, khi chỉ phủ bằng dầu nền không có chất ức chế, điện thế ăn mòn E_{corr} đạt giá trị - 510 đến - 550 mV và nói chung chuyển dần về phía âm khi nồng độ chất ức chế tăng lên và đạt giá trị âm nhất (-650 đến -670 mV) ở nồng độ ức chế 10%. Độ lệch thế trên 100 mV trong thời gian dài chứng tỏ dầu nitơ hóa với hàm lượng 10% đã ức chế tốt quá trình ăn mòn thép trong môi trường NaCl 0,5M.

Sự thay đổi điện thế ở giai đoạn đầu tương đối phức tạp. Trên đồ thị $-E_{corr} - \eta(h)$ hình thành một cung lõm đối với các mẫu có phụ gia ức chế ăn mòn. Điều này xảy ra có thể do sự hấp phụ chất ức chế trên điện cực làm giảm dần bề mặt tự do, tương ứng giảm sự ăn mòn của nền thép. Rõ ràng, không thấy hiện tượng này đối với mẫu dầu nền, nơi chỉ có quá trình khuếch tán môi trường ăn mòn qua màng và sự hòa tan của thép.

3.2. Kết quả khảo sát phân cực thế động

Để hiểu rõ bản chất quá trình ức chế của dầu nitơ hóa trong hỗn hợp nền đối với thép, đã tiến hành phân tích các thông số điện hóa, tính toán theo phương pháp ngoại suy Tafel từ đường cong phân cực thế động. Tốc độ ăn mòn tính theo phương pháp điện trở phân cực. Hiệu quả ức chế γ tính theo công thức (2).

Bảng 5. Các thông số điện hóa tính từ đường cong phân cực thế động

No mẫu	C_{nitro} (% TL)	$-E_{corr}$ (mV)	b_a (V)	b_c (V)	$I_{corr} \cdot 10^2$ (mA/cm ²)	Hiệu quả ức chế γ
M1	0	580	0,194	-0,210	3,88	1,00
M2	2,5	650	0,319	-0,285	1,79	2,17
M3	5,0	680	0,297	-0,300	1,75	2,23
M4	7,5	680	0,298	-0,308	1,73	2,24
M5	10,0	675	0,296	-0,324	1,76	2,20

Theo kết quả trong Bảng 5, dầu nền trên cơ sở dầu FO ngăn chặn đáng kể sự ăn mòn thép (i_{corr} giảm từ $4,08 \times 10^2$ mA/cm² xuống $3,88 \times 10^2$ mA/cm²). Khi có phụ gia, hiệu quả ức chế của dầu tăng thêm 2,17 – 2,24 lần. Kết quả này cùng bậc với kết quả khảo sát dầu bảo quản chứa nền dầu gốc ngoại nhập và 10% phụ gia dầu nitơ hóa trên cùng một loại thép trong NaCl 3% của tác giả [3]. Theo tài liệu đó thì tốc độ ăn mòn i_{corr} của thép là $1,3 \times 10^2$ mA/cm² và hiệu quả ức chế γ là 2,19.

Các thông số điện hóa tính từ đường cong phân cực thế động trên Bảng 5 cho thấy khi có ức chế cả hai hệ số b_a và b_c có tăng. Tuy nhiên, trong khi b_a giữ giá trị tương đối ổn định trong toàn khoảng nồng độ khảo sát, thì b_c tăng theo chiều tăng nồng độ. Về mặt lý thuyết, dầu nitơ hóa tạo nên màng hấp phụ hóa học trên nền kim loại, ức chế các phản ứng điện cực, dẫn đến tăng khả năng bảo vệ của dầu nền, điều này thể hiện rõ qua sự tăng b_a và b_c . Bên cạnh đó, căn cứ vào động thái của b_a và b_c , có thể cho rằng, hệ ức chế tác động mạnh lên quá trình catốt và hiệu ứng ức chế catốt tỉ lệ với việc tăng nồng độ.

3. 3. Tổng trở màng dầu.

Đã tiến hành đo tổng trở các mẫu dầu với nồng độ ức chế thay đổi từ 0 đến 10%, ở những thời gian ngâm mẫu khác nhau. Phổ tổng trở được trình bày trên các Hình 2, 3, 4, và 5. Kết quả tính toán điện trở chuyển điện tích R_t , điện dung C và tốc độ ăn mòn i_{corr} từ giản đồ Nyquist theo tài liệu [6, 12] được thể hiện trên Bảng 6.

Trước hết cần phải khẳng định rằng giá trị điện thế ăn mòn E_{corr} nhận được qua phép đo tổng trở cũng nằm trong cùng một mức và biến thiên theo quy luật như kết quả nhận được trong mục 3.1, tức là chuyển dần về phía dương theo thời gian ngâm mẫu đối với mỗi thành phần dầu. Với cùng một thời gian ngâm mẫu, nồng độ ức chế càng cao, E_{corr} càng lệch về phía âm. Điều này một lần nữa khẳng định dầu nitơ hóa trong các mẫu dầu bảo quản được khảo sát đã ức chế mạnh quá trình ăn mòn thép.

Bảng 6. Các thông số điện hóa nhận được bằng phương pháp tổng trở

No mẫu	Nồng độ ức chế (%)	τ (h)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	R_t (KOhm.cm ²)	$i_{corr} \times 10^3$ (mA/cm ²)	$C \times 10^6$ (F)
M1	0	1	516	420,0	0,051	1,25
		2	510	290,0	0,145	1,21
		24	500	54,0	0,810	33,70
		48	502	25,4	1,740	217,00
		54	505	23,5	1,860	233,00
M2	2,5	24	605	820,0	0,080	0,0007
		54	575	88,0	0,740	1,5000
		72	505	4,1	1,590	402,00
M3	5,0	24	629	5,7	11,400	270,00
		54	615	4,2	15,400	311,00
		72	622	2,6	24,900	752,00
M4	7,5	24	625	>3550	0,019	0,0578
		54	575	175,0	0,375	34,500
		72	515	152,0	0,433	48,500
M5	10,0	24	660	>15000	0,005	0,0006
		54	612	1600,0	0,043	0,0067
		72	586	63,0	1,090	0,4520

Kết quả ở đây cũng cho thấy mẫu dầu bảo quản với 10% ức chế nitơ hóa thể hiện khả năng bảo vệ rất cao. Chẳng hạn, điện trở chuyển điện tích R_t sau 24 giờ ngâm mẫu >15 000 kOhm.cm² (tương ứng tốc độ ăn mòn tính theo Stern-Geary < 5x10⁻⁶ mA/cm²). Theo thời gian ngâm mẫu, điện trở chuyển điện tích R_t giảm dần và điện dung C tăng dần đối với tất cả các mẫu, tuy ở mức độ khác nhau, tùy thuộc nồng độ ức chế. Hiện tượng này xảy ra do dung dịch điện ly thấm qua màng bảo vệ theo thời gian.

Xét biến thiên điện trở và điện dung của các mẫu khảo sát cho tới 72 giờ thí nghiệm ta thấy, R_t nói chung tăng theo chiều tăng nồng độ phụ gia. Như đã biết, R_t đặc trưng cho điện trở chuyển điện tích hay nói cách khác là cho tốc độ ăn mòn. Ở đây cũng nhận được kết quả tương tự như phương pháp phân cực, là mẫu M5 (10% phụ gia) có tốc độ ăn mòn thấp nhất, thể hiện hiệu quả ức chế cao nhất ở mọi thời điểm đo.

Phổ tổng trở đo trong dung dịch không chứa chất ức chế bao gồm một cung nén ứng với điện trở chuyển điện tích của màng nền. Điều này xảy ra ở mọi thời gian thử nghiệm cho đến 54 giờ ngâm mẫu (Hình 2). Giá trị điện trở R_t đạt 23,5 kOhm.cm² sau 54 giờ. Khi có 2,5% ức chế, sau 54 giờ trên phổ tổng trở xuất hiện cung thứ hai ở vùng tần số thấp ứng với điện trở phân cực tại bề mặt tiếp xúc màng dầu-kim loại. Lúc này điện trở R_t đạt giá trị 88 kOhm.cm² (Hình 3). Ở những nồng độ ức chế cao hơn, dạng của tổng trở khá phức tạp (Hình 4, 5), có thể do nhiều quá trình xảy ra, chẳng hạn ngoài điện trở chuyển điện tích của phản ứng anốt còn có điện trở màng dầu, điện trở phân cực do màng ức chế hấp phụ tạo thành, điện trở chuyển điện tích của phản ứng khử cực catốt trên một số vùng điện cực. Phổ tổng trở của mẫu M5 (với 10% dầu nitro hóa) ở vùng tần số thấp cho thấy khả năng tạo màng hấp phụ của chất ức chế, điều không quan sát thấy ở mẫu M1 (không có ức chế).

4. KẾT LUẬN

1. Dầu nitro hóa trong thành phần phân đoạn nặng dầu mỏ Việt Nam ức chế cả phản ứng anốt và phản ứng catốt của quá trình ăn mòn thép. Tác động ức chế anốt hầu như không thay đổi, trong khi hiệu ứng ức chế catốt tăng dần theo nồng độ dầu nitro hóa.

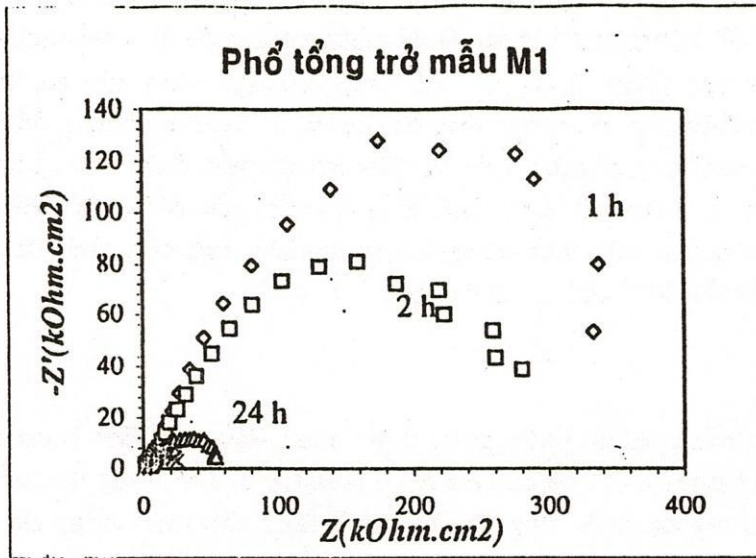
2. Quá trình ăn mòn thép được phủ dầu mỡ bảo quản không chứa phụ gia tuân theo cơ chế động học khuếch tán. Với sự hiện diện của dầu nitro hóa trong thành phần dầu mỡ bảo quản, phổ tổng trở cho thấy, dầu nitro hóa đã hấp phụ trên bề mặt thép, nhờ đó ức chế được các quá trình điện cực.

THE ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF PROTECTIVE COATINGS CONTAINING HIGH TEMPERATURE FRACTION OF VIETNAM CRUDE OIL AND NITRATED OIL ADDITIVES

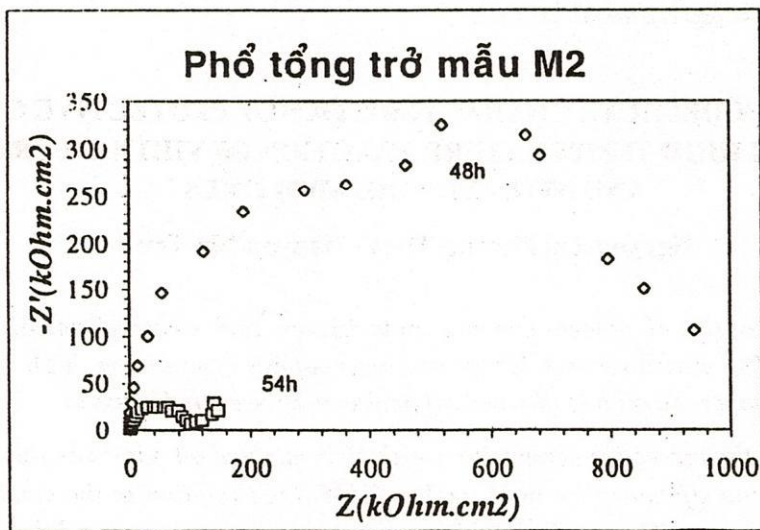
Nguyen Thi Phuong Thoa - Nguyen Nhi Tru

ABSTRACT : *Results of potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements for protective coatings, containing high temperature fraction of Vietnam crude oil and nitrated oil additives have been discussed.*

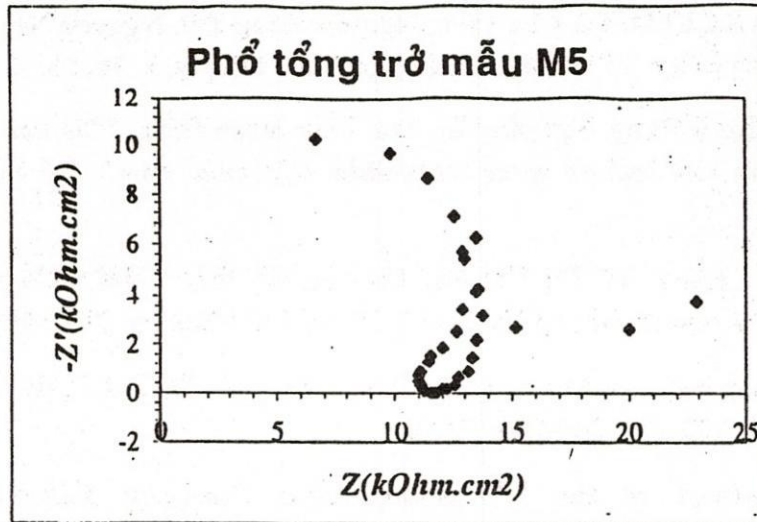
It was found that the protective composition with 10% nitrated oil additives showed highest corrosion inhibition efficiency for mild steel in 0.5M NaCl solution in the studied nitrated oil concentration range. The anodic inhibition effect remains unchanged while the cathodic inhibition effect increases with additive concentration raising. According to the EIS results, nitrated oil additives in the protective composition inhibit corrosion processes due to adsorption on the steel surface.



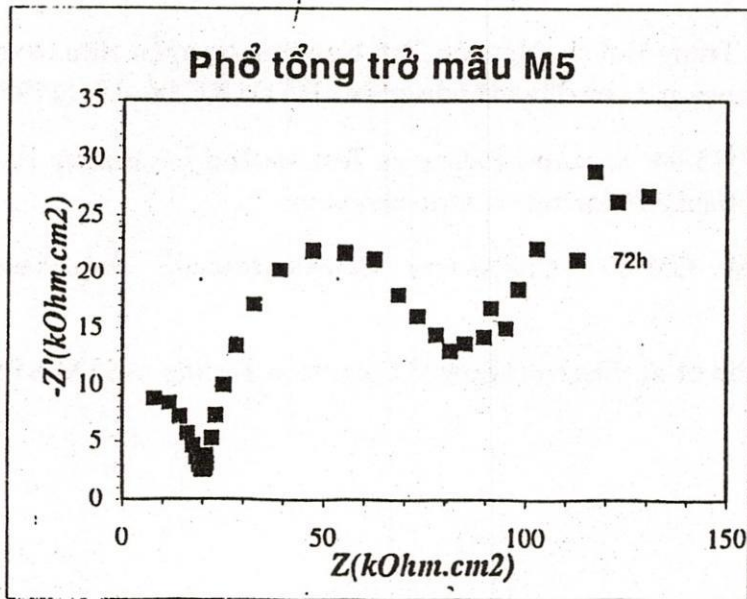
Hình 2 . Giản đồ Nyquist tổng trở màng dầu không có phụ gia ức chế ăn mòn (\diamond : sau 1 giờ ngâm mẫu; \square -sau 2 giờ ngâm mẫu; Δ -sau 24 giờ ngâm mẫu)



Hình 3 . Giản đồ Nyquist tổng trở màng dầu với 2,5% phụ gia ức chế ăn mòn (\diamond - sau 48h ngâm mẫu, \square - sau 54h ngâm mẫu)



Hình 4 . Giản đồ Nyquist tổng trở màng dầu với 10% phụ gia ức chế ăn mòn sau 54 giờ ngâm mẫu (vùng tần số thấp)



Hình 5 . Giản đồ Nyquist tổng trở màng dầu với 10% ức chế ăn mòn sau 72 giờ ngâm mẫu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Bá Chất, Vũ Văn Tiễn, Nguyễn Hồng Dư, Nguyễn Nhị Trự,... "Tuyển tập các báo cáo khoa học TT nhiệt đới Việt-Nga". Hà Nội, Q. 3, Tr. 137-140, (1998).
- [2] Huỳnh Bạch Răng, Nguyễn Nhị Trự, Trần Minh Hiền. "Chế tạo và thử nghiệm vật liệu bảo quản kim loại sử dụng trong điều kiện phía nam". Đề tài BQP, tr. 30, (1990).
- [3] Lê Quốc Hùng, Vũ Thị Thu Hà. Tài liệu Hội thảo "Môi trường nhiệt đới Việt Nam với vấn đề ăn mòn và bảo vệ kim loại". TP Hồ Chí Minh, tr. 215, (1997).
- [4] Tuyển tập báo cáo Hội nghị Hóa học toàn quốc lần thứ 3. Hà nội, Tập 2. Tr. 148-151, 164-167, 172-174, 206-210, (1998).
- [5] *Proceedings of the 11th Asian-Pacific Corrosion Control Conference*. Hochiminh City, Volume 1, pp. 213-222, 296-302, 303-309, 410-415, (1999).
- [6] Nguyễn Thị Phương Thoa, Nguyễn Thái Hoàng, Lê Xuân Quế. *Phát triển Khoa học và Công nghệ*. N 4+5, Tập 2, tr. 90 -101. (1999).
- [7] ASTM G1-90: *Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluation Corrosion Test Specimens*.
- [8] Nguyễn Thế Nghiêm. *Ứng dụng dầu mỡ bảo quản trang thiết bị khí tài*. Đề tài KC 06-15, (1995)
- [9] Nguyễn Trung Huỳnh, Nguyễn Thế Nghiêm, Nguyễn Hữu Đoàn... *Nghiên cứu điều chế các chất phụ gia cho dầu mỡ bảo quản*. Đề tài KC 06 -15, (1995).
- [10] ASTM G5-94: *Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarisation Measurements*.
- [11] ASTM G59-91: *Conducting Potentiodynamic Polarisation Resistance Measurements*.
- [12] Epelboin et al. *Electrochemical Corrosion Testing*. ASTM SPM 727, pp.150-166, (1981).