

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



ĐÀO THỊ BÍCH NGỌC

**NGHIÊN CỨU HỆ CHẤT ỨC CHẾ ĂN MÒN
TỪ MUỐI CLORUA CỦA KIM LOẠI ĐẤT HIẾM VÀ
CAO PHÂN CỰC LÁ TRÀU KHÔNG
CHO THÉP CARBON TRONG MÔI TRƯỜNG CHỨA
CARBON DIOXIDE VÀ ION CLORUA**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 9 44 01 14

Hà Nội - 2026

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn 1: PGS. TS. Nguyễn Đăng Nam, Viện Nghiên cứu Khoa học Cơ bản và Ứng dụng - Đại học Duy Tân;
2. Người hướng dẫn 2: GS. TS. Trần Ngọc Quyển - Viện Công nghệ Tiên tiến - Viện Hàn lâm KHCNVN

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi giờ, ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Trong bối cảnh công nghiệp hiện đại, thép là vật liệu được sử dụng rộng rãi nhất trong các hệ thống dẫn dầu khí, đường ống, vật liệu xây dựng nhà máy lọc hóa dầu và các thiết bị xử lý nước thải do giá thành thấp và có các tính chất cơ học ưu việt như độ cứng cao, có khả năng uốn cong, dễ gia công và có khả năng chịu tải trọng lớn. Tuy nhiên, ăn mòn trong môi trường chứa ion chloride (Cl^-) và khí carbonic (CO_2) lại đang là một trong những nguyên nhân hàng đầu dẫn đến sự xuống cấp nghiêm trọng của các kết cấu vật liệu làm bằng thép. Khi cả hai yếu tố Cl^- và CO_2 cùng tồn tại thì tốc độ ăn mòn tăng mạnh theo cơ chế cộng hưởng, gây ra những tổn thất kinh tế lớn, đe dọa sự an toàn và tăng chi phí bảo trì cho các công trình. Do đó, từ việc hiểu rõ đặc điểm các chất ức chế dựa vào cấu trúc, tính chất vật lý và hóa học, sau đó việc kết hợp các hợp chất hữu cơ tự nhiên có hoạt tính bề mặt cao từ lá trà không với muối kim loại đất hiếm sẽ tạo ra một hệ phụ gia có khả năng hấp phụ trên bề mặt thép, từ đó hình thành lớp màng bảo vệ ổn định và bền vững trong môi trường ăn mòn. Hệ phụ gia này không chỉ giúp giảm tốc độ ăn mòn mà còn có thể hướng đến sự thay thế an toàn, bền vững và thân thiện với môi trường so với các chất ức chế ăn mòn truyền thống độc hại hoặc có giá thành cao.

Việc kết hợp chất hữu cơ với các muối đất hiếm là một hướng nghiên cứu mới ở Việt Nam khi đề tài tích hợp cả hai hướng nghiên cứu tiên tiến là hóa học và hợp chất thiên nhiên với hóa lý. Đề tài không chỉ dừng ở khảo sát thực nghiệm mà còn hướng đến việc làm rõ cơ chế bảo vệ bằng các phương pháp điện hóa hiện đại như thế mạch hở, tổng trở điện hóa, phân cực thể động và đa điện cực. Ngoài ra, đề tài còn

đáp ứng yêu cầu cấp thiết của các ngành công nghiệp trọng điểm hiện nay là dần chuyển dịch theo hướng sản xuất xanh, bền vững và giảm phụ thuộc vào hóa chất độc hại. Do đó, việc phát triển hệ phụ gia thế hệ mới để giảm thiểu ăn mòn thép carbon có nguồn gốc tự nhiên, thân thiện với môi trường là một nhu cầu cấp thiết. Đặc biệt ở trong nước khi nhiều hệ thống dẫn dầu khí, nhà máy xử lý nước thải công nghiệp và thiết bị công trình đang đối mặt với hiện tượng ăn mòn sớm do môi trường có chứa ion Cl^- và CO_2 , trong khi chưa có giải pháp nào vừa hiệu quả, vừa kinh tế, lại vừa an toàn sinh thái được ứng dụng rộng rãi.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

- Phát triển những chất ức chế ăn mòn mới, thân thiện với môi trường cho thép trong môi trường ăn mòn phức tạp chứa CO_2 và ion chloride từ hợp chất tự nhiên và các muối kim loại đất hiếm có tiềm năng ức chế ăn mòn.
- Nghiên cứu quá trình hình thành lớp bảo vệ theo thời gian bằng phương pháp điện hóa và phân tích bề mặt.
- Đánh giá toàn diện hiệu quả ức chế ăn mòn của chất/hệ phụ gia và làm rõ cơ chế ức chế ăn mòn;
- Xây dựng các nghiên cứu liên ngành từ lý thuyết đến thực nghiệm, hợp chất thiên nhiên, khoa học ăn mòn để phát triển chất/hệ ức chế ăn mòn do CO_2 .

3. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

Luận án bao gồm phần Mở đầu, Chương 1. Tổng quan nghiên cứu, Chương 2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu, Chương 3. Kết quả và thảo luận, phần Kết luận và kiến nghị, Danh mục công trình đã công bố, Phụ lục và Tài liệu tham khảo. Trong đó, các nội dung chính đã thực hiện bao gồm:

Nội dung 1: Nghiên cứu tổng quan tài liệu có liên quan và khả năng ức chế ăn mòn của các đối tượng lựa chọn;

Nội dung 2: Tổng hợp và thu thập các chất ức chế ăn mòn

- Tìm kiếm các hợp chất muối kim loại đất hiếm CeCl_3 , LaCl_3 và PrCl_3 ;

- Thu mẫu, định danh khoa học và điều chế cao phân cực từ lá trà không;

Nội dung 3: Đánh giá các đặc tính của cao chiết lá trà không bằng phương pháp định lượng polyphenol và FTIR; Đồng thời cô lập hợp chất hydroxychavicol có trong cao lá trà không và đánh giá hàm lượng của hợp chất này trong cao bằng HPLC;

Nội dung 4: Thử nghiệm khả năng ức chế ăn mòn của cao phân cực lá trà không, hợp chất hydroxychavicol cô lập được; các hợp chất muối kim loại đất hiếm CeCl_3 , LaCl_3 và PrCl_3 ; hệ ức chế từ hỗn hợp muối đất hiếm và hợp chất hydroxychavicol cô lập được từ lá trà không bằng phương pháp điện hóa học trong môi trường ăn mòn chứa ion chloride và bão hòa khí CO_2 ;

Nội dung 5: Phân tích bề mặt thép sau khi ngâm trong dung dịch nghiên cứu khi có/không có bổ sung của các chất ức chế ăn mòn bằng các phương pháp phân tích bề mặt;

Nội dung 6: Đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất ức chế ăn mòn. Phân tích khả năng ức chế ăn mòn cục bộ của các hệ chất ức chế bằng phương pháp đa điện cực và phân tích cơ chế bảo vệ theo hướng tương tác điện hóa – hóa học kết hợp.

Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan về thép mềm

Thép mềm, còn được biết đến là thép carbon thấp, thường có khoảng 0,05 – 0,30 wt.% hàm lượng carbon, hiện đang là một trong những loại thép được sử dụng phổ biến do giá thành thấp hơn so với nhiều vật liệu khác ở cùng một ứng dụng, nhưng vẫn có thể cung cấp đầy đủ các tính chất cần đạt như độ bền kéo, nén, uốn, độ cứng, độ dẻo,... Trong các lĩnh vực sản xuất và kỹ thuật cơ khí, thép mềm được sử dụng rộng rãi để sản xuất các thành phần đòi hỏi định hình và hàn chính xác. Khả năng định hình tốt cho phép dễ dàng cắt, khoan và tạo thành các hình dạng phức tạp, làm cho nó phù hợp cho cả quy trình chế tạo thủ công và tự động. Hạn chế lớn nhất của thép mềm là khả năng chống ăn mòn kém, đặc biệt trong môi trường có chứa ion chloride và CO_2 . Tuy nhiên thép mềm vẫn được sử dụng trong các ngành công nghiệp, đặc biệt là ngành công nghiệp dầu khí là do thép mềm bền và cứng hơn các dạng thép khác do có hàm lượng carbon từ 0,05 – 0,25%, độ cứng tăng cường của hợp kim này được cân bằng bởi độ dẻo và các nguyên tử carbon bám xen kẽ vào các lỗ trống trong cấu trúc ma trận của sắt giúp làm tăng độ bền của hợp kim. Ngoài ra, đây cũng là loại thép có nhiều ứng dụng, có giá thành phải chăng nhất trong các loại thép hợp kim cao, thép không gỉ hay các vật liệu composite đang được kinh doanh trên thị trường.

1.2. Ăn mòn CO_2 có mặt ion Cl^-

Khi hòa tan trong nước, khí CO_2 phản ứng hydrat hóa và tạo thành acid carbonic. Sau đó H_2CO_3 phân ly tạo thành các ion HCO_3^- , CO_3^{2-} và H^+ , tạo ra dung dịch có tính acid, làm giảm pH của môi trường và gây ăn mòn cho các vật liệu. Quá trình ăn mòn điện hóa có thể xảy ra

khi kim loại tiếp xúc với nước và làm hư hỏng vật liệu. Ion chloride (Cl^-) được xem là tác nhân ăn mòn nguy hiểm trong dung dịch điện ly không phải do khả năng oxy hóa trực tiếp, mà do các đặc tính vật lý, hóa học và điện hóa cho phép ion này làm mất ổn định bề mặt kim loại và gây ăn mòn cục bộ. Cl^- có khả năng thoát khỏi lớp solvate và tập trung cục bộ tại các vị trí dương điện khi khởi phát ăn mòn gần bề mặt kim loại, đồng thời dễ dàng xâm nhập vào các khuyết tật cấu trúc và lớp sản phẩm ăn mòn có tính xốp. Phân tích nhiệt động học điện hóa cho phép xác định khả năng xảy ra của phản ứng ăn mòn và bản chất sản phẩm tạo thành. Ăn mòn CO_2 gây ra nhiều dạng ăn mòn như ăn mòn đồng đều, ăn mòn lỗ, ăn mòn khí quyển, ăn mòn xói mòn,... Mỗi dạng ăn mòn có cơ chế riêng và chịu ảnh hưởng bởi đặc tính kim loại và điều kiện môi trường khác nhau. Hiểu rõ các cơ chế này là cơ sở quan trọng để lựa chọn giải pháp kiểm soát và bảo vệ vật liệu trong các hệ thống công nghiệp.

1.3. Các phương pháp giảm thiểu ăn mòn CO_2

Có nhiều phương pháp chống ăn mòn CO_2 đã và đang được các nhà khoa học nghiên cứu và phát triển. Chẳng hạn như lựa chọn vật liệu phù hợp với môi trường và mục đích sử dụng, thay đổi yếu tố môi trường (kiểm soát một số tham số vật lý như độ pH, áp suất, nhiệt độ, tốc độ dòng chảy,... và giảm nồng độ ion ăn mòn), sử dụng lớp phủ chống ăn mòn (lớp phủ kim loại, lớp phủ vô cơ, lớp phủ hữu cơ), sử dụng chất ức chế ăn mòn (chất ức chế anode, chất ức chế cathode, chất ức chế hỗn hợp anode-cathode),... nhằm làm chậm các phản ứng điện hóa gây ăn mòn vật liệu.

Sử dụng chất ức chế ăn mòn có khá nhiều ưu điểm, như chi phí đầu tư thấp, dễ triển khai và không yêu cầu thay đổi cấu trúc hệ thống thiết bị. Đặc biệt, chất ức chế có thể được bổ sung trực tiếp vào hệ thống

vận hành mà không cần ngắt kết nối hệ thống thông qua sự tự hình thành lớp film bảo vệ vật liệu (hấp phụ vật lý hoặc hóa học), giúp tiết kiệm thời gian, duy trì hiệu quả sản xuất liên tục và phù hợp với các chi tiết nhỏ đặc thù. Ngoài ra, hiệu quả ức chế ăn mòn có thể đạt mức rất cao nếu chọn đúng loại chất ức chế phù hợp với điều kiện môi trường làm việc.

1.4. Chất ức chế ăn mòn CO₂

Các chất ức chế ăn mòn CO₂ là hợp chất hóa học hay hỗn hợp các chất được thêm vào môi trường ăn mòn có chứa CO₂ để giảm tốc độ ăn mòn xảy ra trên bề mặt kim loại. Các chất ức chế này thường hoạt động thông qua việc hấp phụ lên bề mặt chất nền bằng tương tác vật lý hoặc hóa học, tạo thành một màng bảo vệ, làm chậm các phản ứng ăn mòn điện hóa xảy ra trên bề mặt kim loại và hợp kim. Dựa vào nguồn gốc chất ức chế ăn mòn, có thể phân thành các loại gồm chất ức chế vô cơ, chất ức chế hữu cơ, chất lỏng ion, hay chất ức chế có nguồn gốc từ hợp chất tự nhiên... Cơ chế hoạt động của các chất này thường hấp phụ, hình thành lớp màng bảo vệ và ức chế phản ứng điện hóa, góp phần giảm tốc độ hòa tan kim loại và ngăn tác nhân ăn mòn.

1.5. Tổng quan về cây trà không

Trà không (*Piper betle* L.) là loài cây thân leo, thuộc họ Hồ tiêu (Piperaceae), được trồng phổ biến ở nhiều quốc gia châu Á, trong đó có Việt Nam. Lá trà không chứa nhiều hợp chất hữu cơ có hoạt tính sinh học cao như polyphenol, flavonoid, alkaloid, tannin ... với các nhóm chức đặc trưng như -OH, -NH và vòng thơm. Các hợp chất này có khả năng hấp phụ lên bề mặt kim loại thông qua tương tác vật lý và hóa học. Nhờ đó, chiết xuất lá trà không được xem là một nguồn chất ức chế ăn mòn thân thiện môi trường, tiềm năng ứng dụng trong các hệ ăn mòn điện hóa. Việc nghiên cứu và khai thác lá trà không làm

chất ức chế ăn mòn góp phần định hướng phát triển các giải pháp chống ăn mòn bền vững, an toàn và có nguồn gốc tự nhiên.

1.6. Tổng quan về muối kim loại đất hiếm

Muối kim loại đất hiếm đã và đang được quan tâm trong lĩnh vực bảo vệ ăn mòn nhờ khả năng hình thành lớp màng bảo vệ bền vững trên bề mặt kim loại, thông qua cơ chế kết tủa hydroxide/oxide và ức chế các phản ứng điện hóa. Các ion đất hiếm có xu hướng tham gia mạnh vào quá trình ức chế phản ứng cathode, làm giảm tốc độ ăn mòn tổng thể của kim loại trong môi trường điện ly. Trong nghiên cứu này, ba muối đất hiếm LaCl_3 , CeCl_3 và PrCl_3 được lựa chọn nhằm đánh giá hiệu quả ức chế ăn mòn điện hóa và so sánh ảnh hưởng của từng ion kim loại đất hiếm lên hành vi ăn mòn của vật liệu kim loại.

Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

2.1.1. Thu mẫu và định danh

Mẫu lá trầu không được thu thập tại huyện Ea Kar, tỉnh Dak Lak, Việt Nam vào tháng 10 năm 2022. Tên khoa học của loài cây này được xác định bởi Viện Sinh thái học Miền Nam, TP. HCM.

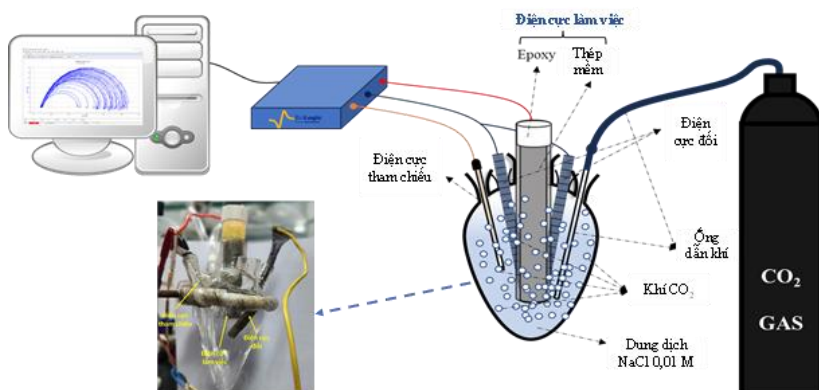
2.1.2. Hóa chất và thiết bị

- Phân lập hợp chất tự nhiên: các dung môi như *n*-hexane, dichloromethane, ethyl acetate và ethanol. Thiết bị sử dụng trong quá trình trích ly và sắc ký (hệ thống Soxhle, TLC, HPLC, sắc ký cột,...).
- Điện hóa: Hệ thống điện hoá (VSP), các thiết bị phân tích bề mặt (SEM, EDS, XPS, AFM, FT-IR, ...) và các hoá chất, thiết bị khác.

2.1.3. Quy trình bố trí thí nghiệm

Quy trình nghiên cứu của đề tài được mô tả trong Hình 2.1. Cao lá trầu không được chiết xuất với nước cất để thu được cao phân cực lá trầu. Từ đó, khảo sát sơ bộ thành phần các thành phần hợp chất của cao bằng phương pháp LC-QToF-MS, FT-IR và định lượng thành phần tổng polyphenol. Sau đó, hợp chất chính trong cao là hydroxychavicol (DN1) được cô lập thông qua phương pháp sắc ký và cấu trúc hóa học được làm sáng tỏ bằng phương pháp phổ nghiệm NMR kết hợp với tài liệu tham khảo. Hợp chất này được xác định độ tinh sạch và hàm lượng có trong cao bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC). Cả cao phân cực lá trầu và hợp chất DN1 đều có khả năng ức chế ăn mòn cho thép mềm trong môi trường bão hòa CO₂ và chứa NaCl 0,01 M bằng các phương pháp điện hóa như OCP, EIS và PD. Ngoài ra, phân tích bề mặt thép khi không và có mặt chất ức chế ăn mòn bằng các phương pháp SEM, EDS, AFM và XPS. Bên cạnh đó, phương

pháp OES được sử dụng để xác định thành phần các nguyên tố của mẫu thép. Từ dữ kiện điện hóa và phân tích bề mặt thép thu được, cơ chế ăn mòn và ức chế ăn mòn được đề xuất. Tương tự như trên, các phép thử nghiệm điện hóa và phân tích bề mặt được thực hiện thử nghiệm đối với các muối kim loại đất hiếm REMCl_3 (LaCl_3 , CeCl_3 và PrCl_3) và hệ chất ức chế hỗn hợp giữa DN1 và tòng REMCl_3 .



Hình 2.1. Quy trình bố trí thí nghiệm của đề tài.

2.2. Phương pháp thí nghiệm

- Phương pháp định tính xác định hàm lượng tổng polyphenol bằng phương pháp Folin-Ciocalteu;
- Phương pháp cô lập và sáng tỏ cấu trúc (sắc ký lớp mỏng, sắc ký cột, phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân – NMR);
- Phương pháp định lượng bằng HPLC;
- Phương pháp điện hóa như: thể mạch hở (OCP), tổng trở điện hóa (EIS), phân cực thể động (PD), đa điện cực (WBE);
- Phương pháp phân tích bề mặt: kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS), kính hiển vi lực nguyên tử (AFM), quang phổ điện tử tia X (XPS).

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phân tích và đánh giá cao

3.1.1. Thành phần và tính chất của cao chiết

Việc phân tích thành phần và tính chất của cao chiết trước khi tiến hành các thí nghiệm điện hóa là bước quan trọng. Bởi chúng góp phần làm sáng tỏ cơ chế ức chế ăn mòn thông qua khả năng hấp phụ lên bề mặt kim loại và ảnh hưởng đến các phản ứng oxy hóa – khử trong môi trường ăn mòn. Cao lá trà không sau khi thu được được tiến hành xác định sơ bộ các thành phần hợp chất hóa học có trong cao bằng phương pháp LC-QToF-MS, FT-IR và định lượng hàm lượng tổng polyphenol. Kết quả phân tích bằng phương pháp LC-QToF-MS cho thấy mẫu cao lá trà chứa thành phần hóa học đa dạng của các hợp chất từ phân cực cao như các polyphenol/glycoside đến các hợp chất kém phân cực như acid béo và các dẫn xuất oxy hóa. Các hợp chất này có khả năng tương tác với bề mặt kim loại thông qua liên kết phối trí hoặc hấp phụ hóa học, tạo ra một lớp màng bảo vệ, từ đó giảm tốc độ ăn mòn. Phân tích bằng phổ FT-IR chỉ ra cao nước lá trà không chứa các nhóm chức quan trọng như hydroxyl ($-OH$), carbonyl ($-C=O$), liên kết đôi $-C=C-$ và liên kết $-C-O-$, cho thấy tiềm năng hấp phụ lên bề mặt kim loại để tạo lớp màng bảo vệ. Kết quả định lượng tổng hàm lượng polyphenol thể hiện trong cao chiết chứa hàm lượng polyphenol lớn ($162,62 \pm 2,02$ mg GAE/g cao khô), phản ánh cao lá trà có hàm lượng hợp chất phenolic cao.

Ngoài ra, luận án cũng cô lập thành công hợp chất chính (DN1) có hàm lượng lớn (10,59%) và độ tinh khiết cao (98,954%) có mặt trong cao phân cực lá trà không. Cấu trúc hóa học của hợp chất này được xác định dựa vào phương pháp phổ nghiệm kết hợp so sánh với tài liệu

tham khảo và đó là hợp chất hydroxychavicol. Đây là một hợp chất có tiềm năng ức chế ăn mòn do các đặc điểm trong cấu trúc phân tử có dị nguyên tố oxygen, hệ thống liên kết π và vòng benzene có khả năng tạo lớp màng bảo vệ lên bề mặt kim loại trong môi trường ăn mòn.

3.2. Kết quả phân tích điện hóa

Môi trường thử nghiệm ăn mòn được lựa chọn là dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂. Đây là 1 môi trường ăn mòn phức tạp cho các vật liệu trong công nghiệp do sự kết hợp đồng thời giữa tác động acid hóa của khí CO₂ hòa tan và tính xâm thực mạnh của ion Cl⁻. Cơ chế ăn mòn và ức chế ăn mòn đối với thép mềm trong môi trường này khi không và có mặt các chất/hệ chất ức chế được làm sáng tỏ thông qua các phép phân tích điện hóa như EIS, PD, WBE và các kết quả trực quan từ phép phân tích bề mặt của SEM, EDS, AFM, EDS. Ngoài ra, các thông số như thế ăn mòn (E_{corr}), dòng ăn mòn (I_{corr}), hiệu suất ức chế (η %), tốc độ ăn mòn cũng được tính toán và cho thấy hiệu quả chống ăn mòn giữa các tác nhân thử nghiệm ức chế ăn mòn. Kết quả thu được không chỉ cung cấp dữ liệu để hiểu rõ cơ chế bảo vệ kim loại mà còn là cơ sở ứng dụng thực tế trong các môi trường công nghiệp có tính ăn mòn tương tự.

3.2.1. Hiệu suất ức chế ăn mòn cao phân cực lá trầu không

Kết quả phân tích điện hóa bằng phương pháp EIS cho thấy sự ảnh hưởng của chất ức chế ăn mòn cao phân cực lá trầu đến tổng trở của thép trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂. Biểu đồ Nyquist thể hiện vòng cung bán nguyệt, trong đó độ rộng của vòng cung tỷ lệ thuận với khả năng bảo vệ ăn mòn. Khi không có cao chiết, tổng trở thép rất thấp, phản ánh mức độ ăn mòn nghiêm trọng. Ngược lại, khi bổ sung cao lá trầu ở nồng độ 300 ÷ 1800 ppm, tổng trở tăng dần theo nồng độ, cho thấy sự hình thành lớp bảo vệ trên bề mặt thép.

Biểu đồ Bode bổ sung thêm thông tin về giá trị trở kháng và góc pha theo tần số, xác nhận khả năng bảo vệ ăn mòn của cao phân cực lá trầu. Phân tích điện trở và điện dung trong mạch tương đương chỉ ra rằng ở 1800 ppm cao, lớp bảo vệ đạt hiệu suất tối ưu nhờ sự hình thành lớp hấp phụ đồng nhất, giảm mật độ dòng ăn mòn. Những kết quả này khẳng định rằng cao lá trầu là chất ức chế ăn mòn hiệu quả cho thép trong môi trường chứa Cl^- và CO_2 , với nồng độ tối ưu là 1800 ppm.

Bảng 3.1. Các thông số ăn mòn quan sát được bằng phép ngoại suy Tafel từ các phép đo phân cực thể động của cao phân cực lá trầu

Nồng độ (ppm)	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$-\beta_c$ (mV/decade)	β_a (mV/decade)	η (%)	Tốc độ ăn mòn (mm/yr)
0	-689,5	$127,18 \pm 5,25$	549	134	-	0,75
300	-680,9	$87,01 \pm 3,16$	270	143	$31,59 \pm 3,76$	0,51
900	-677,8	$61,10 \pm 0,02$	187	110	$51,96 \pm 1,98$	0,36
1800	-666,4	$39,20 \pm 3,67$	164	96	$69,18 \pm 3,15$	0,23

Bảng 3.1 thể hiện hiệu suất ức chế ăn mòn ($\eta\%$) của cao chiết ở các nồng độ khác nhau. Hiệu suất ức chế tăng dần khi nồng độ cao chiết tăng từ 0 ÷ 1800 ppm. Khi có mặt cao, hiệu suất ức chế cải thiện đáng kể, đạt cực đại tại 1800 ppm với giá trị là 69,18 %. Sự gia tăng này phản ánh hiệu quả của cao lá trầu trong việc giảm tốc độ ăn mòn thông qua cơ chế hấp phụ trên bề mặt thép.

3.2.2. Hiệu suất ức chế ăn mòn của hợp chất hydroxychavicol

Kết quả phân tích điện hóa của hợp chất hydroxychavicol được thể hiện qua các biểu đồ Nyquist và Bode. Biểu đồ Nyquist cho thấy tổng trở của hệ tăng khi nồng độ hợp chất DN1 tăng từ 2 ÷ 12 mM. Khi có mặt DN1, mật độ dòng ăn mòn cũng như tốc độ ăn mòn của thép mềm tăng khi tăng thời gian ngâm, cụ thể từ $127,18 \pm 5,25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ và 0,75 mm/yr lúc 24 giờ lên thành $165,44 \pm 24,73 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ và 0,97 mm/yr lúc

72 giờ, phù hợp với xu thế giảm tổng điện trở toàn hệ như kết quả phân tích phổ tổng trở điện hoá của mẫu không chứa chất ức chế. Sự hiện diện của DN1 trong môi trường ăn mòn đã làm thay đổi đáng kể mật độ dòng ăn mòn của thép, cũng như hiệu suất ức chế cũng được cải thiện so với trường hợp sử dụng cao chiết lá trà không.

Bảng 3.2. Các thông số ăn mòn quan sát được bằng phép ngoại suy Tafel từ các phép đo phân cực thể động của hydroxychavicol

Nồng độ (mM)	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/decade)	$-\beta_c$ (mV/decade)	η (%)	Tốc độ ăn mòn (mm/yr)
0	-689,5	$165,44 \pm 24,73$	419	138	-	0,97
2	-647,9	$53,15 \pm 4,94$	297	98	$67,87 \pm 5,66$	0,51
6	-641,1	$33,32 \pm 1,26$	249	66	$79,86 \pm 3,11$	0,36
12	-625,4	$18,36 \pm 1,06$	199	55	$88,90 \pm 1,78$	0,23

Kết quả phân cực thể động PD cho thấy mật độ dòng ăn mòn thấp hơn nhiều so với mẫu không bị ức chế. Khi nồng độ DN1 tăng, giá trị điện thế ăn mòn tăng so với mẫu không được bổ sung DN1 và không lệch quá 100 mV, cho thấy hợp chất DN1 thuộc loại chất ức chế hỗn hợp nhưng ưu tiên ức chế quá trình anode và hiệu suất ức chế đạt giá trị cao nhất $88,90 \pm 1,78$ % tại nồng độ 12 mM DN1. Ngoài ra, phương pháp đa điện cực cho thấy DN1 có khả năng ức chế ăn mòn cục bộ thép mềm trong môi trường nghiên cứu.

3.2.3. Hiệu suất ức chế ăn mòn của các muối kim loại đất hiếm

Kết quả phân tích điện hóa của các muối kim loại đất hiếm REMCl_3 (LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3) được thể hiện qua các biểu đồ Nyquist và Bode. Biểu đồ Nyquist thể hiện xu hướng tăng/giảm đường kính của các hình bán nguyệt, điều này liên quan đến các biến đổi liên tục và không đồng nhất trên bề mặt điện cực làm việc và môi trường ăn mòn khi không và có mặt các muối REMCl_3 . Nhìn chung, đường kính hình bán nguyệt

tăng dần khi tăng nồng độ từng muối REMCl_3 và đạt giá trị cao nhất tại nồng độ 2,4 mM chất ức chế. Điều này chứng tỏ tính ổn định và khả năng chống ăn mòn hiệu quả của hệ thống có chứa chất ức chế REMCl_3 do hình thành lớp bảo vệ chắc chắn trên bề mặt thép.

Bảng 3.3. Các thông số ăn mòn quan sát được bằng phép ngoại suy Tafel từ các phép đo phân cực thể động của các muối REMCl_3

	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/ decade)	$-\beta_c$ (mV/ decade)	η (%)	Tốc độ ăn mòn (mm/yr)
0,0	-689,5	$165,44 \pm 24,73$	419	138	-	0,97
			LaCl_3			
0,4	-641,8	$59,13 \pm 0,93$	296	97	$64,26 \pm 5,37$	0,35
1,2	-645,9	$22,06 \pm 0,82$	255	72	$86,67 \pm 2,05$	0,13
2,4	-614,3	$6,72 \pm 0,65$	211	49	$95,94 \pm 0,72$	0,04
			CeCl_3			
0,4	-648,5	$31,79 \pm 3,28$	282	86	$80,79 \pm 3,49$	0,19
1,2	-642,8	$18,45 \pm 0,13$	202	74	$88,85 \pm 1,67$	0,11
2,4	-635,1	$10,3 \pm 3,42$	120	45	$93,77 \pm 2,26$	0,06
			PrCl_3			
0,4	-653,5	$18,62 \pm 9,40$	283	110	$88,75 \pm 5,93$	0,11
1,2	-644,7	$11,23 \pm 1,98$	207	94	$93,21 \pm 1,57$	0,07
2,4	-637,6	$6,02 \pm 1,16$	185	52	$96,36 \pm 0,89$	0,04

Kết quả phân cực thể động PD cho thấy khi có mặt REMCl_3 thì giá trị i_{corr} giảm và giá trị E_{corr} tăng lên nhiều so với mẫu không bị ức chế. Khi tăng nồng độ REMCl_3 từ 0,4÷2,4 mM thì hiệu suất ức chế tăng và tốc độ ăn mòn giảm. Khả năng bảo vệ kim loại tốt nhất đạt tại nồng độ 2,4 mM mỗi REMCl_3 . Ngoài ra, hiệu suất ức chế ăn mòn của $\text{CeCl}_3 < \text{LaCl}_3 < \text{PrCl}_3$ như tính toán được. Bên cạnh đó, phương pháp WBE đều cho thấy khả năng ức chế ăn mòn cục bộ hiệu quả của cả 3 muối REMCl_3 .

3.2.4. Hiệu suất ức chế ăn mòn của các hệ hỗn hợp

Kết quả EIS của thép mềm sau 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M bão hòa khí CO_2 chứa các hệ hỗn hợp DN1 + muối REMCl_3

gồm: (N1) DN1 + LaCl₃, (N2) DN1 + CeCl₃ và (N3) DN1 + PrCl₃ được thể hiện qua biểu đồ Nyquist và Bode. Khi có mặt các hệ N1÷N3, biểu đồ Nyquist đều cho thấy sự mở rộng đường kính hình bán nguyệt lớn hơn nhiều so với mẫu không có chất ức chế. Kết quả phân tích PD cho thấy ảnh hưởng rõ ràng của các tác nhân N1÷N3 lên quá trình ăn mòn của thép mềm. Khi có mặt hệ ức chế, điện thế ăn mòn dịch chuyển về phía điện thế dương, đồng thời mật độ dòng ăn mòn giảm mạnh, cho thấy các hệ này giúp ổn định bề mặt về mặt điện hóa, làm giảm tốc độ ăn mòn. Bảng 3.4 cho thấy hiệu suất ức chế của hệ N2 < N1 < N3.

Bảng 3.4. Các thông số ăn mòn thu được bằng phép ngoại suy Tafel từ các phép đo phân cực thế động của các hệ hỗn hợp DN1 và REMCl₃

Mẫu	E _{corr} (mV _{Ag/AgCl})	i _{corr} (μA/cm ²)	β _a (mV/decade)	-β _c (mV/decade)	η (%)	Tốc độ ăn mòn (mm/yr)
0	-689 ± 6	127,18 ± 5,25	549 ± 19	134 ± 10	-	0,75
N1	-634.6	8,16 ± 0,70	101	52	93,58 ± 0,61	0,51
N2	-614.1	12,73 ± 0,64	186	60	89,99 ± 0,65	0,36
N3	-608.2	4,20 ± 0,67	100	51	96,70 ± 0,54	0,23

3.3. Kết quả phân tích bề mặt

Khi không có mặt chất ức chế, kết quả phân tích SEM cho thấy bề mặt thép bị ăn mòn nghiêm trọng, với sự xuất hiện của nhiều mảng vảy xộp, phân bố không đồng đều và xen kẽ các vùng lỗ nhỏ. Theo bản đồ EDS, các nguyên tố C và O chủ yếu tập trung ở các vảy, cho thấy các nguyên tố này là thành phần chính của sản phẩm ăn mòn thông qua các quá trình oxy hóa - khử tại các vị trí hoạt động trên bề mặt thép. Các nguyên tố C và O này có thể đại diện các sản phẩm ăn mòn của sắt hình thành do các phản ứng điện hóa. Điều này cho thấy ăn mòn chủ yếu tập trung ở các pha ferrite (α-Fe), làm bề mặt thép lõm xuống hơn so với các vùng pha cementite (Fe₃C) bền hơn nên ít bị phá hủy

và sự lan rộng của vảy xốp phản ánh sự phá hủy bề mặt thép tại các vùng khuyết tật, do các ion xâm thực trong dung dịch gây ra. Có thể thấy ăn mòn thép trong môi trường chứa NaCl và bão hòa khí CO₂ diễn ra theo cơ chế ăn mòn cục bộ, không đồng đều, khiến bề mặt thép ngày càng xốp, dễ bị các ion xâm thực tiếp tục tấn công.

Khi thêm các chất ức chế vào, bề mặt thép được cải thiện đáng kể. Cụ thể, khi bổ sung cao phân cực lá trầu không có nồng độ từ 300÷1800ppm, bề mặt thép xuất hiện lớp phủ bảo vệ với các mảng kết tụ được quan sát với kích thước lớn che phủ phần lớn bề mặt điện cực, tuy nhiên lớp màng này không đồng nhất do chứa nhiều hợp chất hữu cơ phức tạp. Các hợp chất thể gây ra sự giải hấp do bản chất hấp phụ vật lý và sự hấp phụ bất định hướng mang tính ngẫu nhiên đã tạo nên lớp màng không đồng nhất với nhiều khiếm khuyết, gây ảnh hưởng lớn đối với hiệu suất chống ăn mòn. Đây là yếu điểm lớn đối với các cao chiết thực vật nói chung và cao chiết lá trầu không nói riêng trong ứng dụng ức chế ăn mòn kim loại.

Đối với trường hợp khi có mặt hợp chất hydroxychavicol với nồng độ 2÷12 mM, bề mặt thép trở nên đồng đều hơn, có thể quan sát rõ các vết xước của quá trình chuẩn bị mẫu, bề mặt kim loại xuất hiện nhiều vết kết tụ hơn và có sự hình thành của 1 lớp màng bảo vệ được tạo ra từ sự hấp phụ các phân tử DN1 lên bề mặt thép. Kết quả AFM khi có 12mM DN1 cho thấy độ nhám hiệu dụng khoảng 6,6 nm, phản ánh bề mặt đồng đều hơn khi có mặt DN1. Kết quả EDS xác nhận sự hiện diện của Cl, O, C và Fe trên bề mặt, với hàm lượng C cao cho thấy lớp màng bảo vệ chủ yếu hình thành từ hợp chất hữu cơ. Phổ XPS cũng xác định các thành phần chính trên bề mặt thép khi có mặt DN1, đồng thời xác nhận sự tương tác giữa ion sắt với các nhóm chức chứa oxy trong hợp chất hữu cơ của DN1. Cơ chế bảo vệ của hợp chất hữu cơ

liên quan đến sự hấp phụ của nhóm OH, liên kết π lên bề mặt thép, tạo thành phức với ion Fe, giúp ức chế quá trình oxy hóa sắt trong môi trường ăn mòn phức tạp.

Trường hợp khi cho bổ sung các muối kim loại đất hiếm, hình ảnh SEM có thể quan sát thấy việc hạn chế ăn mòn tại các vị trí ferrite trên bề mặt thép và mức độ ăn mòn giảm khi nồng độ REMCl_3 tăng. Điều này có thể được giải thích rằng muối kim loại đất hiếm ở các nồng độ khác nhau góp phần hình thành các sản phẩm phức hợp như một lớp bảo vệ trên bề mặt kim loại, giúp ngăn ngừa quá trình phân hủy kim loại. Quan sát hình ảnh SEM/EDS khi có mặt các muối kim loại đất hiếm, nguyên tố đất hiếm REM phân bố đồng đều trên bề mặt thép, chứng tỏ ion REM^{3+} tương tác với toàn bộ bề mặt thép, điều này có thể cản trở phản ứng điện hóa, từ đó ức chế quá trình ăn mòn. Có thể thấy các nguyên tố REM phân bố trên bề mặt theo các nguyên tố C và O trong quá trình hình thành màng bảo vệ. Tuy nhiên, ở những vị trí có sự xuất hiện của nguyên tố REM, mật độ nguyên tố C hạn chế, trong khi các nguyên tố O vẫn tồn tại, có thể dưới dạng oxide/hydroxide của sắt và oxide của kim loại đất hiếm. Đặc biệt, kết quả XPS các mẫu khi bổ sung REMCl_3 có sự xuất hiện của các đỉnh mới thể hiện tín hiệu kim loại đất hiếm (La 3d, Ce 3d và Pr 3d), chứng minh các hợp chất REMCl_3 đã tương tác và hấp phụ lên bề mặt thép. Các phổ quét hẹp thấy sự khác biệt rõ giữa các mẫu thử nghiệm khi không có và có chất ức chế ăn mòn.

Trường hợp bổ sung hệ hỗn hợp các muối REMCl_3 với hydroxychavicol ($\text{N1}+\text{N3}$) vào dung dịch ăn mòn, kết quả SEM cũng cho thấy bề mặt được phủ bởi một lớp màng mịn, dày đặc và kết dính cao. Đồng thời các vảy xốp và sản phẩm ăn mòn dày đặc khi không có chất ức chế hầu như biến mất, chứng tỏ quá trình ăn mòn đã bị hạn chế

đáng kể và trên bề mặt thép thể hiện một lớp màng bảo vệ mỏng, tương đối đồng đều do sự tương tác giữa các hệ hỗn hợp với bề mặt thép. Phân tích EDS cũng củng cố nhận định này, khi mật độ nguyên tố Fe vẫn chiếm ưu thế và phân bố đều khắp bề mặt vật liệu. Tuy nhiên mật độ O và C tăng nhẹ so với mẫu không bị ức chế, phản ánh sự hiện diện của lớp màng hữu cơ-vô cơ phức tạp, bao gồm các hợp chất phối trí giữa REM^{3+} và các nhóm chức hữu cơ của hợp chất hydroxychavicol, cùng với một lượng nhỏ sản phẩm ăn mòn của sắt cùng với các sản phẩm oxide/hydroxide của REM tồn tại trong lớp màng bảo vệ. Phân tích XPS cũng bổ sung thêm mối tương quan giữa trạng thái hóa học của các nguyên tố, REM với bề mặt thép trong môi trường ăn mòn bão hòa khí CO_2 chứa NaCl 0,01 M, làm nổi bật khả năng của các hợp chất muối kim loại đất hiếm và hợp chất hydroxychavicol tạo thành các lớp bảo vệ liên hợp vô – hữu cơ, do đó tăng cường khả năng chống ăn mòn trong môi trường nghiên cứu này.

3.4. Cơ chế ăn mòn và ức chế ăn mòn

3.4.1. Cơ chế ăn mòn trong môi trường chứa CO_2 và ion chloride

Khi có mặt khí CO_2 trong môi trường nước, quá trình ăn mòn CO_2 trong dung dịch điện li đối với thép mềm là quá trình ăn mòn điện hóa bao gồm: quá trình hòa tan sắt tại anode gây phá hủy cấu trúc kim loại, hay quá trình khử ion H^+ , HCO_3^- (do sự hòa tan CO_2 cung cấp và H_2O) diễn ra tại cathode. Trong môi trường CO_2 bão hòa ($\text{pH} \sim 4$), dựa trên giản đồ Pourbaix, sự hòa tan sắt trong môi trường này chỉ tạo thành ion Fe^{2+} và electron. Đồng thời, H_2CO_3 chỉ phân ly ở nấc 1 tạo thành ion bicarbonate. Như vậy, khi có mặt CO_2 hòa tan vào dung dịch điện ly sẽ sinh ra các sản phẩm ăn mòn như hydroxide, oxide sắt (magnetite) và lớp sắt (II) carbonate (siderite). Các lớp sản phẩm ăn mòn hình thành trên bề mặt thép có đặc tính xốp, dễ dàng bị hòa tan

và giải hấp trong suốt quá trình. Ngoài ra, trong môi trường ăn mòn chứa ion chloride, đặc tính xốp của lớp sản phẩm ăn mòn phù hợp với việc kích thích sự tấn công của các ion này. Đây được xem là tác nhân ăn mòn nguy hiểm trong dung dịch điện ly, do nó có khả năng thoát khỏi lớp solvate và tập trung cục bộ tại các vị trí dương điện khi khởi phát ăn mòn tại bề mặt kim loại, đồng thời dễ dàng xâm nhập vào các khuyết tật trong cấu trúc và lớp sản phẩm ăn mòn có tính xốp, nhờ bán kính ion trung bình và năng lượng hydrate hóa không quá lớn. Sự tương tác đồng thời của cả CO_2 và Cl^- làm gia tốc phản ứng hòa tan, kết quả dẫn tới tốc độ ăn mòn tăng mạnh. Có thể nhận thấy rằng CO_2 chỉ có thể gây ra ăn mòn đồng đều, trong khi đó ion Cl^- có xu hướng gây ăn mòn cục bộ lúc đầu, sau đó có thể xâm nhập cục bộ và tạo ăn mòn lỗ hoặc lan rộng khắp bề mặt tạo ăn mòn đồng đều.

3.4.2. Cơ chế ức chế ăn mòn của các chất/hệ chất thử nghiệm

Khi thêm chất/hệ chất ức chế ăn mòn vào dung dịch thử nghiệm, quá trình ăn mòn ban đầu vẫn xảy ra tại các vị trí không hoàn hảo trên bề mặt thép. Tuy nhiên, kết quả phân tích điện hóa và phân tích bề mặt cho thấy sự xuất hiện của một lớp màng film hoạt động như một rào cản bảo vệ, ngăn cản sự tiếp xúc trực tiếp của thép với các tác nhân ăn mòn.

Khi quá trình oxy hóa tại anode bắt đầu hình thành Fe^{n+} (δ^+), các phân tử mang điện âm (δ^-) trong cao chiết phân cực lá trầu không sẽ hình thành liên kết yếu tại các anode đó, đây là cơ chế hấp phụ vật lý. Theo như kết quả phân tích thành phần, cao chiết lá trầu không chứa nhiều hợp chất phân cực chứa nhóm hydroxyl, amine và các dị nguyên tố nên dễ dàng tạo thành lớp màng được tạo ra bởi các tương tác phức tạp của các thành phần trong cao chiết. Tuy nhiên, khả năng ức chế ăn mòn đối với thép mềm của cao lá trầu có hiệu suất không quá cao hơn

so với các loại cao chiết khác. Do đó, việc phân lập hợp chất chính (cụ thể là hợp chất hydroxychavicol) trong cao chiết lá trà không và ứng dụng hợp chất này vào nghiên cứu ăn mòn đã được thực hiện.

Khi hợp chất DN1 được thêm vào dung dịch nghiên cứu, các phân tử này nhanh chóng tương tác với bề mặt thép tại các vị trí hoạt động, làm giảm mật độ dòng galvanic cục bộ. Các vị trí này tích tụ lượng lớn phân tử mang điện tích dương ($\text{Fe}^{\delta+}$) làm tăng ái lực đối với các tác nhân ái nhân (nhóm hydroxyl) của phân tử DN1. Sự tương tác giữa đôi điện tử tự do trên nhóm hydroxyl với orbital 3d của nguyên tử/ion Fe tạo thành phức chất bền, dẫn tới sự tăng mạnh tổng điện trở của thép mềm ở những giờ đầu cũng như những vết kết tinh quan sát được trong hình ảnh SEM/EDS. Sau đó, sự phát triển của lớp màng sang các vùng anode và cathode lân cận thông qua lực Val der Wals và các tương tác lưỡng cực yếu, do cấu trúc chứa vòng benzene âm điện có các electron định xứ và C=C từ nhóm allyl. DN1 đã tạo thành lớp màng quan sát được có độ nhám và độ gồ ghề tương đối tốt đã hỗ trợ ức chế quá trình ức chế ăn mòn cục bộ của thép trong môi trường ăn mòn này. Khi thêm các muối kim loại đất hiếm REMcCl_3 vào môi trường ăn mòn, các ion đất hiếm REM^{3+} không trực tiếp tham gia vào phản ứng điện hóa mà thể hiện tác dụng ức chế thông qua phản ứng thủy phân tại quá trình cathode của phản ứng ăn mòn điện hóa tạo kết tủa hấp phụ lên bề mặt thép hình thành lớp bảo vệ trên bề mặt thép. Tại đây, phản ứng khử tạo ra các ion OH^- , làm tăng pH cục bộ trên bề mặt kim loại thúc đẩy phản ứng thủy phân của REM^{3+} trong dung dịch, hình thành các sản phẩm kết tủa hydroxide $\text{REM}(\text{OH})_n$ và có thể chuyển hóa một phần thành REM_xO_y . Các kết tủa này có năng lượng bám dính cao, dễ hấp phụ tại vùng bề mặt cathodic đang hoạt động, tạo nên một màng thụ động sơ cấp có khả năng cản trở sự khuếch tán của CO_2 và ion Cl^- .

Sự phát triển của các pha $\text{REM}(\text{OH})_n/\text{REM}_x\text{O}_y$ hình thành màng composite liên tục REM-Fe-O che phủ hầu hết bề mặt thép, thể hiện bản chất ức chế hỗn hợp anode-cathode.

Khi thêm hệ các chất ức hệ N1-N3 vào môi trường thử nghiệm chứa Cl^- và khí CO_2 đã hình thành được lớp màng bảo vệ ổn định trên bề mặt thép giúp ngăn cản các tác nhân ăn mòn phá hủy vật liệu thép. Cụ thể, hợp chất hydroxychavicol đã hấp phụ lên bề mặt kim loại thông qua phối trí của nhóm hydroxyl có tính ái nhân với orbital 3d của nguyên tử/ion sắt. Do đó, có thể nhận định hydroxychavicol là chất ức chế có khởi phát từ anode. Bên cạnh đó, các nhóm allyl và vòng benzene tham gia cải thiện độ bám dính của lớp màng từ hợp chất hydroxychavicol, tuy nhiên như đã phân tích trước đó, đây là các liên kết kém bền và gây ra sự suy giảm tổng trở toàn hệ theo thời gian. Hiệp trợ với khả năng hấp phụ mạnh mẽ ở anode bởi hydroxychavicol là sự thủy phân của các ion đất hiếm của REM^{3+} khi tương tác với sản phẩm khử nước (ion OH^-) tại cathode để tạo thành các oxide/hydroxide bền, đóng vai trò như một chất ức chế ăn mòn khởi phát từ cathode. Khi được hiệp trợ với chất hữu cơ, sự phối hợp này trở nên toàn diện với bề mặt đồng đều ít khuyết tật và các vết ăn mòn lỗ, chứng tỏ sự xâm nhập của Cl^- được giảm thiểu đáng kể. Sự kết hợp này không chỉ khắc phục các hạn chế riêng lẻ của từng thành phần mà còn nâng cao đáng kể tính bền vững và hiệu quả ức chế của hệ đối với thép mềm trong môi trường chloride bão hòa CO_2 . Những kết quả này chỉ ra rằng công thức phối hợp của các muối đất hiếm với hydroxychavicol thể hiện một chiến lược hợp lý và đầy hứa hẹn để phát triển hệ chất ức chế ăn mòn “thế hệ mới” có khả năng hoạt động hiệu quả trong môi trường trường ăn mòn thực tiễn.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Luận án đã phát triển được hệ ức chế mới từ lá trà không và muối chloride của kim loại đất hiếm để giảm thiểu ăn mòn của thép carbon hoạt động trong môi trường chứa ion chloride và khí CO₂. Kết quả nghiên cứu thu được cụ thể như sau:

✓ Cô lập thành công hợp chất hydroxychavicol với hàm lượng lên tới 10,59% và độ tinh khiết đạt 98,954%. Công thức hóa học của hợp chất được làm sáng tỏ bằng phương pháp phổ nghiệm và đối chiếu với tài liệu tham khảo;

✓ Cao nước lá trà và hydroxychavicol được thử nghiệm như là những chất ức chế ăn mòn mới cho thép trong môi trường chứa Cl⁻ và khí CO₂. Cả hai đều là những chất ức chế ăn mòn hỗn hợp anode – cathode, ưu tiên ức chế anode của phản ứng điện hóa và đạt hiệu suất khá cao 69,18 % (1800 ppm cao) và 88,9 % (12mM hydroxychavicol);

✓ Muối chloride của kim loại đất hiếm (CeCl₃, LaCl₃ và PrCl₃) được thử nghiệm như là những chất ức chế ăn mòn riêng lẻ. Kết quả cho thấy những muối này có khả năng chế hỗn hợp ưu tiên ức chế anode của phản ứng điện hóa và đạt hiệu suất khá cao $95,94 \pm 0,72\%$, $93,77 \pm 2,26\%$ và $96,36 \pm 0,89\%$ tại 2,4 mM LaCl₃, CeCl₃ và PrCl₃;

✓ Hệ ức chế ăn mòn mới được thiết lập và thử nghiệm bằng cách kết hợp hydroxychavicol và từng muối LaCl₃, CeCl₃ và PrCl₃. Kết quả cho thấy khả năng chống ăn mòn của các hệ ức chế này khá cao và tăng dần theo thứ tự N2 (hydroxychavicol + CeCl₃) < N1 (hydroxychavicol + LaCl₃) < N3 (hydroxychavicol + PrCl₃) với hiệu suất ức chế lần lượt là $89,99 \pm 0,65\%$, $93,58 \pm 0,61\%$, $96,70 \pm 0,54\%$.

KIẾN NGHỊ

Do điều kiện nghiên cứu còn khiêm tốn nên luận án của nghiên cứu sinh vẫn còn hạn chế, các yếu tố chỉ xoay quanh các điều kiện phòng thí nghiệm. Để nâng cao khả năng ứng dụng thực tế của các hệ ức chế ăn mòn mới này, luận án kiến nghị một số nội dung tiếp theo cần được thực hiện, cụ thể như sau:

- ✓ Nghiên cứu thêm các yếu tố ảnh hưởng khác như nhiệt độ, áp suất, tốc độ dòng khí, dòng chảy đối lưu... đối với hệ ăn mòn thép mềm trong môi trường chứa ion chloride và bão hòa khí CO_2 .

- ✓ Khảo sát hệ chất ức chế ăn mòn mới với thời gian ngâm dài hơn nhằm đảm bảo độ bền của lớp màng được hình thành trên bề mặt kim loại.

- ✓ Hệ ức chế mới N3 (hydroxychavicol + PrCl_3) cần được nghiên cứu trong các điều kiện thực tế về môi trường điện ly, mô phỏng khí hậu, địa hình... và đề xuất chương trình bổ sung chất/hệ chất trong một điểm xác định.

- ✓ Hệ ức chế mới N3 này có thể được sử dụng và thử nghiệm như một phụ gia mới cho sơn kim loại gốc nước để chống ăn mòn khí quyển;

- ✓ Thử nghiệm thực tế (~10 năm) đối với hệ sơn kim loại gốc nước và so sánh kết quả thử nghiệm của hệ sơn kim loại gốc nước không thêm và thêm hệ ức chế mới N3 (hydroxychavicol + PrCl_3).

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

Luận án cho thấy khả năng ức chế ăn mòn hiệu quả đối với thép mềm trong môi trường ăn mòn khắc nghiệt cao lá tràu không và hợp chất hydroxychavicol được cô lập có độ tinh khiết cao và hàm lượng lớn từ cao phân cực lá tràu. Khả năng ức chế ăn mòn của các muối kim loại

đất hiếm và hệ hỗn hợp từ muối REMCl_3 và hydroxychavicol cũng được thể hiện qua các phép đo điện hóa và phân tích bề mặt vật liệu. Các kết quả hiệu suất ức chế ăn mòn cao đối với chất/ hệ chất đối với thép trong môi trường ăn mòn (đều trên 60%) và có thể được ứng dụng trong thực tế, cho thấy đây là những nguyên liệu ức chế ăn mòn tiềm năng. Mặt khác, luận án cũng cung cấp nhiều thông tin làm sáng tỏ cơ chế chi tiết, cơ chế bảo vệ riêng biệt và cơ chế bảo vệ kép của ion kim loại đất hiếm và hợp chất tự nhiên.

Luận án cũng góp phần xây dựng hệ chất ức chế mòn kết hợp từ chất vô cơ và hợp chất hữu cơ tự nhiên tinh sạch. Việc kết hợp này nâng cao đáng kể hiệu quả ức chế ăn mòn so với từng thành phần đơn lẻ. Ngoài ra luận án còn mang tính chất liên ngành, tích hợp cả hai hướng nghiên cứu tiên tiến là hóa học và hợp chất thiên nhiên với hóa lý, phù hợp với nhu cầu phát triển khoa học ngày nay.

Luận án đã góp phần tìm kiếm, nghiên cứu và phát triển chất/ hệ chất ức chế ăn mòn hiệu quả cho thép, giảm thiểu ăn mòn cục bộ trong môi trường ăn mòn phức tạp chứa CO_2 và Cl^- , đặc biệt quan trọng đối với ngành công nghiệp dầu khí, hàng hải (các đường ống khai thác và vận chuyển dầu khí, khí tự nhiên), là tài liệu tham khảo cho các nghiên cứu chuyên sâu tiếp theo.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. **Thi-Bich-Ngoc Dao**, Thanh Liem Huynh, Van Kieu Nguyen, Ngoc Quyen Tran, Casen Panaitescu, Trung T. Pham, Nguyen To Hoai, Nam Nguyen Dang. “Self-forming barrier layer for carbon dioxide corrosion protection of mild steel in NaCl solution containing hydroxychavicol isolated from *Piper betle* L. Leaf.” *Chemical Engineering Journal*. Volume 491(2024) 151717.
Link: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151717>
2. **Thi-Bich-Ngoc Dao**, S.V. Prabhakar Vattikuti, Trung T. Pham, Casen Panaitescu, Ngoc Quyen Tran, Kim-Long Duong-Ngo, Nam Nguyen Dang. “The role of cerium chloride for protecting mild steel corrosion in chloride ions and carbon dioxide containing environment.” *Surfaces and Interfaces*. Volume 67 (2025) 106564.
Link: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.106564>
3. **Thi-Bich-Ngoc Dao**, Duong-Ngo Kim-Long, Thanh Liem Huynh, Thanh-Nha Tran, Trung T. Pham, Minji Kim, Nhung Thi Nguyen, Nam Nguyen Dang. “Natural formation of protective film for mild steel corrosion in sodium chloride containing saturated carbon dioxide medium using lanthanum (III) chloride.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2025) 137208.
Link: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.137208>
4. Dang Nam Nguyen, Lai Xuan Bach, Kim Long Duong Ngo, Cam Tu Hoang Ngoc, and **Thi-Bich-Ngoc Dao**. “Coating characterization with surface morphological techniques.” In *Encapsulated corrosion inhibitors for eco-benign smart coatings*, CRC Press, Taylor & Francis (2024), pp. 225-267.
5. Báo cáo (Oral), “Self-forming barrier layer for carbon dioxide corrosion protection of mild steel in NaCl solution containing hydroxychavicol isolated from *Piper betle* L. Lea”, hội nghị quốc tế tại Romania: “75 years of energy and performance in education and research 2023, Renewable versus fossil fuels. Global energy perspectives, November 8-10, 2023. Ploiesti, Romania”.