

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 ẨM MÒN
TỪ MUỐI CLORUA CỦA KIM LOẠI ĐẤT HIẾM VÀ
CAO PHÂN CỰC LÁ TRẦU KHÔNG CHO
THÉP CARBON TRONG MÔI TRƯỜNG CHỨA
CARBON DIOXIDE VÀ ION CLORUA**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội - 2026

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hoá hữu cơ

Mã số: 9 44 01 14

Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ

Người hướng dẫn 1
(Ký, ghi rõ họ tên)

Người hướng dẫn 2
(Ký, ghi rõ họ tên)

PGS.TS. Nguyễn Đăng Nam GS.TS. Trần Ngọc Quyên

Hà Nội - 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài “Nghiên cứu hệ chất ức chế ăn mòn từ muối clorua của kim loại đất hiếm và cao phân cực lá trầu không cho thép carbon trong môi trường chứa carbon dioxide và ion clorua” trong luận án này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi và nhóm nghiên cứu tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Kết quả nghiên cứu đã được tổng hợp và công bố trên các tạp chí uy tín. Các số liệu, kết quả nêu trong luận án là trung thực, được tổng hợp và phát triển so với số liệu hai bài báo đã công bố, nếu sai tôi hoàn toàn chịu trách nhiệm. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác và đã được nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày tháng năm 2026

Tác giả luận án

Đào Thị Bích Ngọc

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc nhất đến thầy Nguyễn Đăng Nam và thầy Trần Ngọc Quyền đã tận tình hướng dẫn, tạo mọi điều kiện tốt nhất để tôi hoàn thành luận án của mình. Quá trình làm nghiên cứu sinh không chỉ là khoảng thời gian để tôi không ngừng củng cố kiến thức và xây dựng nền tảng khoa học ban đầu, mà còn là khoảng thời gian để tôi được trau dồi tâm tính, tiếp thu kiến thức xã hội, phát triển bản thân trên mọi phương diện. Ngoài ra, tôi vô cùng biết ơn vì mình đã may mắn gặp được thầy Nguyễn Đăng Nam – một người Thầy vừa có tâm, vừa có tầm, vừa có tinh thần trách nhiệm cao, người đã luôn giúp đỡ và hỗ trợ hết mình cho tôi không chỉ về kiến thức học thuật, mà còn về những cách ứng xử, đối nhân xử thế. Những chia sẻ của Thầy luôn là những bài học và sẽ là hành trang quý báu để tôi dần hoàn thiện mình, trở thành người kế thừa, tiếp tục sứ mệnh dẫn dắt, đào tạo và hỗ trợ thế hệ kế cận.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo Đại học Duy Tân, Ban lãnh đạo Viện Nghiên cứu Khoa học Cơ bản và Ứng dụng, TS. Nguyễn Văn Kiều, bạn Trần Thanh Nhã và các anh/chị/em đồng nghiệp tại phòng thí nghiệm Vật liệu và Linh kiện Tương lai (FM&D Lab.) đã hỗ trợ trong công việc, tạo điều kiện trong thời gian nghiên cứu và học tập. Tôi cũng xin được cảm ơn Ban lãnh đạo Viện Công nghệ Tiên tiến, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Học viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện cho tôi được học tập và hoàn thành chương trình tiến sĩ. Đặc biệt, tôi xin bày tỏ sự cảm kích của mình đối với tập thể anh chị em trong nhóm nghiên cứu Vật liệu Điện hóa & Khoa học Ăn mòn và nhóm nghiên cứu Hợp chất Thiên nhiên thuộc FM&D Lab. đã bên cạnh động viên, giúp đỡ và hỗ trợ tôi hết mình trong suốt quá trình học tập và hoàn thành luận án.

Cuối cùng, con xin cảm ơn Ông/Bà, ba Đào Văn Phúc, mẹ Bùi Thị Xuân, anh trai Đào Văn Đức, chồng Vũ Mạnh Chiến và toàn thể đại gia đình đã luôn bên cạnh động viên, khích lệ tinh thần cho con trong suốt thời gian học tập và thực hiện luận án, cũng như hoàn thiện ước mơ của mình.

Hà Nội, ngày tháng năm 2026

Tác giả luận án

Đào Thị Bích Ngọc

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC	1
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT	4
DANH MỤC BẢNG BIỂU	6
DANH MỤC HÌNH ẢNH	7
MỞ ĐẦU	12
1. Lý do chọn đề tài	12
2. Mục tiêu nghiên cứu	13
3. Nội dung nghiên cứu	13
4. Cơ sở khoa học và thực tiễn của đề tài	14
5. Những đóng góp mới của luận án	15
Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU	17
1.1. Tổng quan về thép mềm	17
1.1.1. Khái niệm	17
1.1.2. Tính chất và ứng dụng	17
1.1.3. Ưu và nhược điểm của thép mềm	19
1.2. Tổng quan về ăn mòn CO₂	20
1.2.1. Định nghĩa	20
1.2.2. Cơ chế ăn mòn do CO ₂ chứa ion Cl ⁻	21
1.2.3. Hậu quả ăn mòn CO ₂	24
1.2.4. Các phương pháp giảm thiểu ăn mòn do CO ₂	25
1.3. Tổng quan chất ức chế ăn mòn do CO₂	31
1.3.1. Định nghĩa	31
1.3.2. Phân loại	31
1.4. Tổng quan về cây trầu không	37
1.4.1. Mô tả thực vật và thành phần hoá học	37
1.4.2. Ứng dụng	42
1.5. Tổng quan về muối của kim loại đất hiếm	45
1.5.1. Giới thiệu chung	45
1.5.2. Tính chất và ứng dụng	47

1.5.3. Ứng dụng trong ăn mòn điện hóa của các muối kim loại đất hiếm.....	48
Chương 2. THỰC NGHIỆM	52
2.1. Đối tượng nghiên cứu	52
2.1.1. Thu thập mẫu	52
2.1.2. Hóa chất và vật liệu	53
2.1.3. Thiết bị và dụng cụ nghiên cứu	54
2.2. Phương pháp phân tích	55
2.2.1. Điều chế cao tổng	55
2.2.2. Quy trình phân lập và xác định cấu trúc hợp chất hydroxychavicol	56
2.3. Phương pháp đánh giá hiệu suất ức chế ăn mòn	58
2.3.1. Bố trí thí nghiệm.....	58
2.3.2. Phương pháp phân tích điện hóa	59
2.3.3. Phương pháp phân tích bề mặt	63
2.3.4. Phân tích thành phần cao	64
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	66
3.1. Phân tích cao chiết từ lá trà không	66
3.1.1. Phân tích thành phần cao	66
3.1.2. Xác định cấu trúc hóa học của hợp chất hydroxychavicol (DN1)	69
3.2. Kết quả thử nghiệm khả năng giảm thiểu ăn mòn của cao chiết	74
3.2.1. Kết quả phân tích điện hóa	75
3.2.2. Kết quả phân tích bề mặt	81
3.2.3. Cơ chế ức chế ăn mòn thép của cao chiết lá trà không	83
3.3. Kết quả thử nghiệm khả năng ức chế ăn mòn của hợp chất hydroxychavicol	84
3.3.1. Kết quả phân tích điện hoá	85
3.3.2. Kết quả phân tích phân cực thể động	90
3.3.3. Kết quả phân tích đa điện cực	91
3.3.4. Kết quả phân tích bề mặt	93
3.3.5. Cơ chế ức chế ăn mòn	98
3.4. Kết quả thử nghiệm khả năng giảm thiểu ăn mòn của muối chloride đất hiếm	101
3.4.1. Kết quả phân tích điện hóa	101
3.4.2. Kết quả phân tích phân cực thể động	107

3.4.3. Kết quả phân tích đa điện cực	110
3.4.4. Kết quả phân tích bề mặt	114
3.4.5. Cơ chế ức chế ăn mòn của muối chloride đất hiếm	124
3.5. Kết quả thử nghiệm khả năng giảm thiểu ăn mòn của hệ ức chế ăn mòn mới	127
3.5.1. Kết quả phân tích điện hóa	128
3.5.2. Kết quả phân tích phân cực thể động	130
3.5.3. Kết quả phân tích bề mặt	132
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	144
KẾT LUẬN.....	144
KẾT QUẢ MỚI CỦA ĐỀ TÀI.....	145
KIẾN NGHỊ.....	146
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN	147
TÀI LIỆU THAM KHẢO	148
PHỤ LỤC	164

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AFM	Atomic force microscopy	Kính hiển vi lực nguyên tử
Ac	Acetone	Dung môi (CH ₃) ₂ CO
CC	Column chromatography	Sắc ký cột
CE	Counter electrode	Điện cực đối
CPE _{film}	Constant phase elements of the protective layer	Hằng số pha của lớp bảo vệ
CPE _{dl}	Constant phase elements of the double layers	Hằng số pha của lớp truyền điện tích
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán sắc năng lượng tia X
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy	Tổng trở điện hóa
EA	Ethyl acetate	Dung môi CH ₃ COOC ₂ H ₅
E _{corr}	Corrosion potential	Điện thế ăn mòn
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy	Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
H	<i>n</i> -Hexane	Dung môi <i>n</i> -hexane, C ₆ H ₁₄
HPLC	High performance liquid chromatography	Sắc ký lỏng hiệu năng cao
HSQC	Heteronuclear single quantum correlation	Tương quan lượng tử đơn hạt nhân
HMBC	Heteronuclear multiple bond coherence	Kết hợp đa liên kết hạt nhân
i _{corr}	Corrosion current density	Mật độ dòng điện ăn mòn
LC-QToF-MS	Liquid Chromatography-Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry	Sắc ký lỏng - Khối phổ thời gian bay
Me	Methanol	Dung môi CH ₃ OH
mM	Milimol trên lít	Đơn vị đo nồng độ (Một phần nghìn mol trên lít)
NMR	Nuclear magnetic resonance	Phổ cộng hưởng từ hạt nhân
OCP	Open circuit potential	Thế mạch hở

OES	Optical Emission Spectroscopy	Quang phổ phát xạ
PD	Potentiodynamic polarization	Phân cực thế động
RE	Reference electrode	Điện cực tham chiếu
RT	Retention time	Thời gian lưu
R_{film}	Film resistance	Điện trở lớp bảo vệ
R_s	Solution resistance	Điện trở dung dịch
R_{ct}	Charge transfer resistance	Điện trở trao đổi điện tích
R_{total}	Total resistance	Tổng điện trở
SEM	Scanning electron microscope	Kính hiển vi điện tử quét
TLC	Thin layer chromatography	Sắc ký bản mỏng
WE	Working electrode	Điện cực làm việc
W	Water	Dung môi nước
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Phổ quang điện tử tia X
$^1\text{H-NMR}$	Proton nuclear magnetic resonance	Phổ cộng hưởng từ proton
$^{13}\text{C-NMR}$	Carbon-13 nuclear magnetic resonance	Phổ cộng hưởng từ carbon
s	Singlet	Mũi đơn
d	Doublet	Mũi đôi
t	Triplet	Mũi ba
β_a	Anodic Tafel slope	Độ dốc Tafel anode
β_c	Cathodic Tafel slope	Độ dốc Tafel cathode
WBE	Wire Beam Electrode	Đa điện cực

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Một số chiết xuất tự nhiên được dùng làm chất ức chế ăn mòn CO_2 trong dung dịch NaCl 3,5% và bão hòa CO_2	36
Bảng 2.1. Bảng tóm tắt thành phần nguyên tố trong mẫu thép được sử dụng trong thí nghiệm điện hóa.	52
Bảng 2.2. Bảng danh sách các hóa chất và vật liệu sử dụng trong nghiên cứu.	53
Bảng 2.3. Bảng danh sách các thiết bị và dụng cụ sử dụng trong nghiên cứu.	54
Bảng 3.1. Kết quả ngoại suy Tafel các đường cong phân cực thế động của thép mềm sau 24 giờ ngâm trong dung dịch không chứa và chứa cao chiết lá trầu không.	81
Bảng 3.2. Kết quả ngoại suy Tafel các đường cong phân cực thế động của thép mềm sau 72 giờ ngâm trong dung dịch không chứa và chứa hợp chất DN1.	91
Bảng 3.3. Kết quả ngoại suy Tafel các đường cong phân cực thế động của thép mềm sau 72 giờ ngâm trong dung dịch không bổ sung và bổ sung các muối kim loại đất hiếm.	110
Bảng 3.4. Kết quả ngoại suy Tafel các đường cong phân cực thế động của các hệ hỗn hợp DN1 và muối đất hiếm.	131

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1.1. Hình ảnh các ứng dụng của thép mềm trong cuộc sống hằng ngày (a) dùng làm trụ cột công trình xây dựng, (b) vỏ tàu, (c) cầu đường, (d) các linh kiện điện tử, (e) vỏ xe ô tô và (f) các ống dẫn	18
Hình 1.2. Sơ đồ tóm tắt cơ chế ăn mòn của thép mềm trong dung dịch điện ly chứa CO ₂ và ion Cl ⁻	22
Hình 1.3. (a) Biểu đồ Pourbaix của hệ Fe-CO ₂ -H ₂ O ở 25 °C và (b) nồng độ các ion được tính toán theo hàm pH cho dung dịch nước bão hòa CO ₂	23
Hình 1.4. Hình ảnh mô tả hậu quả do ăn mòn CO ₂ trong tự nhiên	25
Hình 1.5. Hình ảnh (a) cây, (b) cành và (c) lá trà không thu hái tại huyện Ea Kar, tỉnh Dak Lak, Việt Nam.....	39
Hình 1.6. Một số hợp chất hữu cơ có trong tinh dầu, chiết xuất methanol và nước của loài <i>Piper betle</i>	41
Hình 1.7. Hình ảnh sản lượng đất hiếm trên thế giới vào năm 2023	46
Hình 2.1. Hình ảnh mẫu trà không được giám định.	52
Hình 2.2. Sơ đồ quy trình phân lập hợp chất hydroxychavicol.....	56
Hình 2.3. Sơ đồ bố trí thí nghiệm điện hóa và hệ ba điện cực dùng trong các phương pháp phân tích điện hoá.....	59
Hình 2.4. Hình ảnh các thông số thiết lập của các thí nghiệm điện hóa cho phép đo (a) tổng trở điện hóa (EIS) và (b) phân cực thể động (PD).	61
Hình 2.5. Đồ thị Tafel của phép đo PD.	62
Hình 2.6. Mô hình điện cực làm việc WBE.	63
Hình 3.1. (a) Kết quả định lượng hàm lượng tổng polyphenol và (b) phổ ATR-FTIR của cao chiết lá trà không.	67
Hình 3.2. (a) Kết quả phân tích LC-QToF-MS của cao chiết lá trà không, (b) thành phần hợp chất của cao theo m/z và (c) thành phần hợp chất của cao theo thời gian. ...	69
Hình 3.3. Ảnh TLC xác định hợp chất hydroxychavicol (DN1) trong cao nước lá trà không: (a) Dưới ánh đèn UV bước sóng 254 nm, (b) TLC sau khi hiện hình bằng thuốc thử vanilin trong acid sunfuric và gia nhiệt và (c) phổ FT-IR của hợp chất DN1.	70
Hình 3.4. (a) Kết quả phổ ¹ H-NMR và (b) ¹³ C-NMR của hợp chất hydroxychavicol trong dung môi CH ₃ OD được ghi lại trên máy quang phổ Bruker 400 AVANCE (400 MHz đối với ¹ H-NMR và 100 MHz đối với ¹³ C-NMR).	72

- Hình 3.5.** (a) Kết quả phổ HSQC, (b) phổ HMBC và (c) tương quan HMBC của hợp chất hydroxychavicol (DN1). 73
- Hình 3.6.** (a) Kết quả phổ HPLC của hợp chất hydroxychavicol (DN1) sau khi phân lập bằng sắc ký cột và (b) kết quả định lượng tại bước sóng 254 nm. 74
- Hình 3.7.** Kết quả phân tích tổng trở điện hóa theo đồ thị Nyquist của thép mềm trong 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với a) 0, b) 300, c) 900 và d) 1800 ppm cao chiết lá trà không. 75
- Hình 3.8.** Kết quả phân tích trở kháng điện hóa theo đồ thị Bode (module trở kháng - tần số) của thép mềm trong 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với a) 0, b) 300, c) 900 và d) 1800 ppm cao chiết lá trà không. 77
- Hình 3.9.** Kết quả phân tích tổng trở điện hóa theo đồ thị Bode (góc pha - tần số) của thép mềm trong 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với a) 0, b) 300, c) 900 và d) 1800 ppm cao chiết lá trà không..... 78
- Hình 3.10.** (a) Mạch điện tương đương được áp dụng để phân tích dữ liệu EIS của thép mềm ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với các nồng độ cao lá trà không khác nhau; sự biến thiên của (b) giá trị CPE_{dl} và (c) tổng điện trở theo nồng độ cao lá trà không và thời gian ngâm. 79
- Hình 3.11.** (a) Đường cong phân cực thể động của thép mềm sau 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ và (b) hiệu suất ức chế ăn mòn đối với ăn mòn thép mềm của cao lá trà không ở các nồng độ khác nhau..... 80
- Hình 3.12.** Hình thái bề mặt thép mềm sau 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ khi không được bổ sung (a) và bổ sung cao chiết lá trà không ở các nồng độ (b) 300, (c) 900 và (d) 1800 ppm. 82
- Hình 3.13.** Kết quả EIS được trình bày ở dạng biểu đồ Nyquist của thép mềm suốt 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với (a) 0, (b) 2, (c) 6 và (d) 12 mM DN1. 86
- Hình 3.14.** Kết quả EIS trình bày dưới dạng biểu đồ Bode (theo trở kháng - tần số) của thép mềm trong 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với (a) 0, (b) 2, (c) 6 và (d) 12 mM DN1..... 87
- Hình 3.15.** Kết quả phân tích phổ trở kháng điện hóa theo đồ thị Bode (góc pha - tần số) của thép mềm trong 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với (a) 0, (b) 2, (c) 6 và (d) 12 mM DN1. 88

- Hình 3.16.** a) Mạch điện tương đương được áp dụng phân tích dữ liệu EIS của thép mềm ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với các nồng độ DN1 khác nhau; sự biến thiên của (b) giá trị CPE (CPE_{dl}) và (c) tổng trở (R_{total}) theo nồng độ DN1 và thời gian ngâm. 89
- Hình 3.17.** (a) Đường cong phân cực thể động của thép mềm sau 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ và (b) hiệu suất ức chế ăn mòn đối với ăn mòn thép mềm của DN1 ở các nồng độ khác nhau..... 90
- Hình 3.18.** Sự phân bố mật độ dòng galvanic trên bề mặt thép mềm ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M bão hòa khí CO₂ (a) 0, (b) 2, (c) 6 và (d) 12 mM hợp chất DN1.... 92
- Hình 3.19.** Hình thái bề mặt thép mềm sau 72 giờ ngâm dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ khi không có (a) và có hợp chất DN1 với các nồng độ khác nhau (b) 2 mM, (c) 6 mM và (d) 12 mM..... 94
- Hình 3.20.** Ảnh SEM-EDS mapping cho thấy sự phân bố nguyên tố trên bề mặt thép mềm sau 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ khi (a) không chứa và (b) chứa 12 mM hợp chất DN1..... 95
- Hình 3.21.** Kết quả AFM về hình thái bề mặt thép mềm sau khi ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa CO₂ có 12 mM hợp chất DN1. 96
- Hình 3.22.** Kết quả phân tích XPS của bề mặt thép mềm khi ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ khi không chứa và chứa 12 mM hợp chất DN1. 98
- Hình 3.23.** Hình ảnh cơ chế ức chế ăn mòn của thép mềm trong dung dịch bão hòa khí CO₂ chứa NaCl 0,01 M và cơ chế ức chế ăn mòn của hợp chất DN1. 99
- Hình 3.24.** Kết quả phân tích tổng trở điện hóa theo đồ thị Nyquist của thép mềm trong 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với (a) 0; (b) 0,4; (c) 1,2; (d) 2,4 mM LaCl₃ và sự biến thiên của thông số (e) CPE_{dl} và (f) R_{total} theo thời gian. 103
- Hình 3.25.** Kết quả phân tích tổng trở điện hóa theo đồ thị Nyquist của thép mềm trong 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với (a) 0; (b) 0,4, (c) 1,2; (d) 2,4 mM CeCl₃ và sự biến thiên của thông số (e) CPE_{dl} và (f) R_{total} theo thời gian. 105
- Hình 3.26.** Kết quả phân tích tổng trở điện hóa theo đồ thị Nyquist của thép mềm trong 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với (a) 0; (b) 0,4; (c) 1,2; (d) 2,4 mM PrCl₃ và sự biến thiên của thông số (e) CPE_{dl} và (f) R_{total} theo thời gian. 107
- Hình 3.27.** (a) Đường cong phân cực thể động của thép mềm sau 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ được bổ sung (a) LaCl₃, (b) CeCl₃, (c) PrCl₃ và (d) hiệu suất ức chế ăn mòn của các REMCl₃..... 109

- Hình 3.28.** Sự phân bố về mật độ dòng galvanic trên bề mặt thép mềm ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa CO₂ với (a) 0,0; (b) 0,4; (c) 1,2 và (d) 2,4 mM LaCl₃. 111
- Hình 3.29.** Sự phân bố về mật độ dòng galvanic trên bề mặt thép mềm ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M bão hòa CO₂ với (a) 0,0; (b) 0,4; (c) 1,2 và (d) 2,4 mM CeCl₃.....112
- Hình 3.30.** Sự phân bố về mật độ dòng galvanic trên bề mặt thép mềm ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa CO₂ với (a) 0,0; (b) 0,4; (c) 1,2 và (d) 2,4 mM PrCl₃..113
- Hình 3.31.** Hình thái bề mặt thép mềm sau 72 giờ ngâm dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với (a) 0,0; (b) 0,4; (c) 1,2 và (d) 2,4 mM LaCl₃.114
- Hình 3.32.** Hình thái bề mặt thép mềm sau 72 giờ ngâm dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với (a) 0,0; (b) 0,4; (c) 1,2 và (d) 2,4 mM CeCl₃.115
- Hình 3.33.** Hình thái bề mặt thép mềm sau 72 giờ ngâm dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa CO₂ với (a) 0,0; (b) 0,4; (c) 1,2 và (d) 2,4 mM PrCl₃.116
- Hình 3.34.** Ảnh SEM-EDS mapping cho thấy sự phân bố phân bố nguyên tố trên bề mặt thép mềm sau 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ khi (a) không chứa và chứa 2,4 mM nồng độ các muối đất hiếm: (b) LaCl₃, (c) CeCl₃ và (d) PrCl₃.118
- Hình 3.35.** Kết quả phân tích XPS của bề mặt thép mềm khi ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ khi không chứa và chứa 2,4 mM LaCl₃..... 120
- Hình 3.36.** Kết quả phân tích XPS của bề mặt thép mềm khi ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ khi không chứa và chứa 2,4 mM CeCl₃. 122
- Hình 3.37.** Kết quả phân tích XPS của bề mặt thép mềm khi ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ khi không chứa và chứa 2,4 mM PrCl₃. 123
- Hình 3.38.** Kết quả phân tích tổng trở điện hóa theo đồ thị Nyquist của thép mềm trong 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂: (a) 0; hệ hỗn hợp của (b) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM LaCl₃ (N1); (c) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM CeCl₃ (N2) và (d) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM PrCl₃ (N3)..... 129
- Hình 3.39.** Đường cong phân cực thế động của thép trong dung dịch nghiên cứu chứa các hệ hỗn hợp (i) 12 mM DN1 và 2,4 mM LaCl₃ (N1); (ii) 12 mM DN1 và 2,4 mM CeCl₃ (N2) và (iii) 12 mM DN1 và 2,4 mM PrCl₃ (N3). 130
- Hình 3.40.** Hình thái bề mặt thép sau khi ngâm dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ (a) 0, (b) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM LaCl₃ (N1); (c) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM CeCl₃ (N2) và (d) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM PrCl₃ (N3). 133

Hình 3.41. Kết quả đo SEM/EDS hiển thị hình ảnh quang phổ đã xử lý trên bề mặt thép mềm sau khi tiếp xúc với dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ trong (a) không có chất ức chế, (b) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM LaCl₃ (N1); (c) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM CeCl₃ (N2) và (d) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM PrCl₃ (N3). 136

Hình 3.42. Kết quả đo XPS của bề mặt thép mềm sau khi ngâm trong 24 giờ trong dung dịch NaCl 0,01 M bão hòa CO₂ có chứa hỗn hợp ức chế (a) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM LaCl₃ (N1); (b) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM CeCl₃ (N2) và (c) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM PrCl₃ (N3). 139

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

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) là một trong những nguyên nhân hàng đầu dẫn đến sự xuống cấp nghiêm trọng của các kết cấu vật liệu làm bằng thép. Mặc dù CO_2 được biết đến là một khí trơ và không gây ăn mòn, nhưng khi hòa tan trong nước, CO_2 sẽ hình thành acid carbonic (H_2CO_3), làm giảm pH và tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình ăn mòn điện hóa diễn ra. Đặc biệt, trong những điều kiện chứa CO_2 khắc nghiệt, tốc độ ăn mòn của thép có thể đạt tới khoảng 20 mm/năm, cho thấy ăn mòn CO_2 là một mối đe dọa đáng kể đối với độ bền, tính toàn vẹn và an toàn vận hành của hệ thống đường ống, gây thiệt hại kinh tế nặng và nguy hiểm trong quá trình sử dụng [1]. Trong khi đó, ion chloride hiện diện phổ biến trong nước biển, nước lợ, nước ngầm hoặc nước công nghiệp, có khả năng phá vỡ lớp màng thụ động, thúc đẩy hiện tượng ăn mòn cục bộ và ăn mòn khe. Đây là hai dạng ăn mòn đặc biệt nguy hiểm vì chúng khó phát hiện bằng mắt thường, phát triển âm thầm nhưng gây hậu quả cực kỳ nghiêm trọng. 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 kết hợp các hợp chất hữu cơ tự nhiên có hoạt tính bề mặt cao từ lá trà không - một loại cây đã được báo cáo trước đó có chứa hàm lượng cao các hợp chất phenolic, đặc biệt là hydroxychavicol - hợp chất có nhiều tâm hấp phụ như nhóm hydroxyl và hệ thống liên kết π với muối kim loại đất hiếm sẽ tạo ra một hệ phụ gia có khả năng hấp phụ trên bề mặt thép carbon, 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, sử dụng hợp chất tự nhiên cô lập được từ nguồn nguyên liệu bản địa (lá trầu không) với muối kim loại đất hiếm – vốn được chứng minh có khả năng hình thành lớp màng bảo vệ bền, để tạo ra hệ phụ gia thế hệ mới, đa chức năng có tính cộng hưởng cao trong ức chế ăn mòn thép carbon. 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 (OCP), tổng trở điện hóa (EIS), phân cực thế động (PD) và đa điện cực (WBE). 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. Mặt khác, các nghiên cứu quốc tế trước đây đã chỉ ra tiềm năng ức chế ăn mòn của các cao chiết/hợp chất tự nhiên và muối đất hiếm đối với các vật liệu, tuy nhiên chưa có nghiên cứu nào chuyên sâu về việc sử dụng chất hữu cơ tinh khiết được cô lập từ lá trầu không kết hợp với muối đất hiếm để tạo thành hệ ức chế ăn mòn thép trong môi trường chứa ion Cl^- và CO_2 .

2. Mục tiêu nghiên cứu

- 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 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;
- Nghiên cứu khả năng ứng dụng chất/hệ phụ gia làm chất ức chế ăn mòn cho thép trong các môi trường khác, làm cơ sở khoa học cho việc phát triển các hệ ức chế ăn mòn hiệu quả và thân thiện với môi trường;
- Xây dựng cơ sở khoa học theo hướng tiếp cận liên ngành, kết hợp hóa học hợp chất thiên nhiên, khoa học ăn mòn và các phương pháp lý thuyết – thực nghiệm nhằm phát triển các chất/hệ ức chế ăn mòn hiệu quả.

3. Nội dung nghiên cứu

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, hợp chất hydroxychavicol cô lập được của lá trà không; các hợp chất muối 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 CO_2 bão hòa;

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

Nội dung 6: Đánh giá một số yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất ức chế ăn mòn. Phân tích khả năng ức chế ăn mòn cục bộ của các chất/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.

4. Cơ sở khoa học và thực tiễn của đề tài

Cơ sở khoa học:

Cao chiết từ lá trà không được nghiên cứu sinh lựa chọn làm đối tượng nghiên cứu ở điều kiện môi trường ăn mòn chứa ion chloride và bão hòa khí CO_2 bởi các tài liệu tham khảo trước đây đã báo cáo trong cao chiết này có chứa các hợp chất hữu cơ với các đặc điểm là chất ức chế ăn mòn tiềm năng, cụ thể chứa các dị nguyên tố như oxygen, nitrogen,... cùng với các nhóm chức phân cực ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$,...), hệ thống liên kết π và vòng thơm,... Đây là những đặc điểm để các chất hữu cơ dễ dàng hình thành lớp màng bảo vệ nhờ các tương tác vật lý hay hóa học với bề mặt kim loại. Mặt khác, các muối đất hiếm được nghiên cứu có khả năng tạo thành lớp màng bảo vệ tốt cho các

loại vật liệu, ngăn cản sự tấn công của các yếu tố môi trường và gây hư hại cho các thiết bị, công trình. Từ cơ sở đó, đề tài nghiên cứu làm sáng tỏ cơ chế hấp phụ, tương tác điện hóa và khả năng tạo màng bảo vệ trên bề mặt kim loại của các hợp chất thiên nhiên và muối đất hiếm trong môi trường giàu Cl^- và CO_2 . Ngoài ra, đề tài còn cung cấp các bằng chứng thực nghiệm và lý thuyết về cơ chế ức chế ăn mòn của việc sử dụng riêng lẻ và kết hợp các chất thử nghiệm nghiên cứu thông qua các kỹ thuật phân tích tiên tiến như EIS, PD, WBE, SEM/EDS, AFM, ATR-FTIR,... để đóng góp cho lý thuyết về cơ chế ức chế ăn mòn trong môi trường phức tạp, cũng như góp phần xây dựng cơ sở dữ liệu khoa học cho việc khai thác và sử dụng hiệu quả các nguồn nguyên được liệu có sẵn ở Việt Nam trong ngành công nghiệp vật liệu.

Cơ sở thực tiễn:

Các chất ức chế ăn mòn được nghiên cứu trong đề tài nếu được tối ưu sẽ mở ra hướng ứng dụng mới trong xử lý ăn mòn, từ đó có thể thử nghiệm trong ứng dụng bảo vệ đường ống dẫn dầu, bồn chứa, thiết bị xử lý nước ngầm, nước biển và các kết cấu thép khác đang chịu tác động ăn mòn nặng nề tại Việt Nam cũng như các quốc gia có điều kiện tương tự. Không chỉ dừng lại ở hiệu quả chống ăn mòn, các chất ức chế ăn mòn này còn hướng đến việc thay thế bền vững cho các chất ức chế truyền thống có nguồn gốc từ amine, phosphate, chromate – vốn tiềm ẩn nguy cơ độc hại cho con người và môi trường. Việc phát triển và ứng dụng các chất ức chế không chỉ làm tài liệu nghiên cứu quý báu, góp phần giảm chi phí bảo trì, nâng cao tuổi thọ thiết bị mà còn đóng vai trò quan trọng trong chiến lược quốc gia về phát triển vật liệu thân thiện sinh thái, thúc đẩy nền công nghiệp xanh và tiến tới công nghệ vật liệu bền vững trong tương lai gần.

5. Những đóng góp mới của luận án

- Khác với các nghiên cứu trước chủ yếu đánh giá hiệu quả ức chế ăn mòn của dịch chiết tổng, luận án đã phân lập thành công hydroxychavicol và chứng minh vai trò của hợp chất này trong cơ chế ức chế ăn mòn. Đây là cơ sở khoa học quan trọng để chuyển từ đánh giá hiệu quả của dịch chiết sang xác định hoạt chất chịu trách nhiệm chính cho khả năng bảo vệ kim loại, qua đó làm rõ mối liên hệ giữa thành phần hóa học và cơ chế bảo vệ bề mặt thép.

- Luận án cũng tập trung vào tìm kiếm, phát triển và tối ưu nồng độ chất/hệ chất ức chế ăn mòn hiệu quả; xây dựng hệ chất ức chế ăn mòn kết hợp từ chất vô cơ và hợp chất hữu cơ tự nhiên tinh sạch được cô lập từ cây bản địa ở Việt Nam, giảm thiểu sự ăn mòn

cực bộ trong môi trường ăn mòn phức tạp chứa CO_2 và Cl^- , đặc biệt đối với ngành công nghiệp dầu khí, hàng hải (các đường ống khai thác và vận chuyển dầu khí, khí tự nhiên). Việc kết hợp này nâng cao đáng kể hiệu quả ức chế ăn mòn so với từng thành phần đơn lẻ. Ngoài ra, đề tài 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.

- Hiệu suất ức chế ăn mòn cao đối với chất/hệ chất đối với thép trong môi trường ăn mòn (đều trên 90%), cho thấy đây là những nguyên liệu ức chế ăn mòn tiềm năng. Đồng thời luận án cũng cung cấp nhiều thông tin giúp làm sáng tỏ cơ chế chi tiết, cơ chế bảo vệ kép của ion kim loại đất hiếm và hợp chất tự nhiên cô lập được từ thực vật.

Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan về thép mềm

1.1.1. Khái niệm

Thép mềm, còn được biết đến là thép carbon thấp, thường có khoảng $0,05 \div 0,30$ 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,... Về mặt kỹ thuật, thép mềm được định nghĩa là hợp kim của sắt (Fe) và carbon (C), ngoài ra còn chứa một lượng nhỏ các nguyên tố khác như manganese (Mn), silicon (Si), phosphorus (P), sulfur (S), chromium (Cr), nickel (Ni),... Viện Sắt thép Hoa Kỳ (AISI) đã định nghĩa thép mềm là hợp kim của Fe và C có chứa nguyên tố Mn được định lượng tối đa là 1,65 wt.%, dưới 0,6 wt.% silicon (Si) và 0,6 wt.% đồng (Cu) [2].

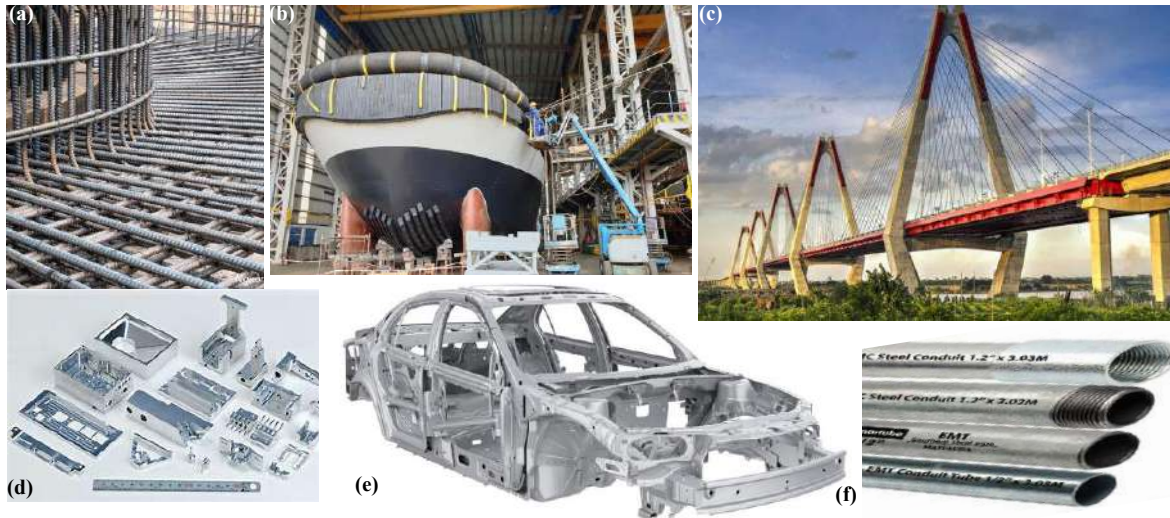
Trong các ngành công nghiệp hiện đại, nhằm đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật và đa dạng hóa các ứng dụng, thép mềm được phân loại theo các tiêu chí khác nhau để người dùng dễ lựa chọn. Thép mềm có thể được phân loại chủ yếu dựa trên hàm lượng carbon, với các loại như thép rất mềm (dưới 0,05% carbon), thép mềm ($0,05\% \div 0,25\%$ carbon) và thép mềm trung bình ($0,25\% \div 0,3\%$ carbon). Ngoài ra, thép mềm cũng có thể được phân loại dựa trên các tiêu chí như: (1) phương pháp sản xuất và gia công; (2) hình dạng thành phẩm; (3) mục đích sử dụng. Cụ thể theo tiêu chí (1), thép mềm có thể phân thành loại thép cán nóng – được cán ở nhiệt độ cao, trên $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ và thép cán nguội – cán ở nhiệt độ phòng sau khi cán nóng, giúp tăng độ chính xác kích thước, bề mặt nhẵn và mịn hơn, cứng hơn do biến dạng nguội, tuy nhiên giá thành của thép cán nguội cao hơn thép cán nóng. Theo tiêu chí (2), thép mềm có thể được sản xuất thành dạng tấm, lá cuộn – dạng phẳng, mỏng, dùng làm vỏ tàu, ô tô hay các thiết bị gia dụng; dạng thanh, ống tròn dùng trong các kết cấu xây dựng, cột trụ, giàn giáo, ống dẫn nước, khí, kết cấu khung,... Theo tiêu chí (3), có thể phân loại thành thép xây dựng (làm khung công trình, nhà cửa, cầu đường, có kết cấu chịu tải tốt), thép chế tạo máy (làm linh kiện máy móc, khung máy,...) hay thép dân dụng (làm các đồ dùng trong gia đình, bàn ghế, khung cửa, hàng rào,...).

1.1.2. Tính chất và ứng dụng

Về tính chất vật lý, thép mềm có khối lượng riêng $\sim 7,86\text{ g/cm}^3$, nhiệt độ nóng chảy $1425 \div 1540\text{ }^{\circ}\text{C}$ tùy vào thành phần các nguyên tố cụ thể có trong thép, độ cứng khoảng 210.000 MPa, độ bền kéo khoảng $400 \div 550\text{ MPa}$ cùng với độ giãn dài tương đối từ 15

÷ 25% cho thấy thép mềm có khả năng biến dạng cao, một yếu tố quan trọng trong việc tạo hình thành phẩm bằng cách cán và dập,... [3]. Độ mềm, độ dẻo và dễ gia công của thép mềm khiến nó trở thành vật liệu ưu tiên cho nhiều ứng dụng công nghiệp và gia dụng. Ngoài ra, thép mềm cũng là một vật liệu có từ tính, do đó có thể dùng làm vật liệu, linh kiện trong các lõi máy biến áp và motor điện.

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, chẳng hạn như các bộ phận máy, ốc vít, bulong, đai ốc, bánh răng, trục,... Khả năng định hình của nó cho phép dễ dàng cắt, khoan và tạo thành các hình dạng phức tạp, làm cho nó phù hợp với cả quy trình chế tạo thủ công và tự động. Trong xây dựng, thép mềm được sử dụng để làm cốt thép, khung kết cấu, giá đỡ, giá đỡ mái và công trình kim loại tấm. Do khả năng chịu đựng dưới ứng suất mà không bị nứt, nên thép mềm thường được sử dụng trong xây dựng cơ sở hạ tầng như cầu, nhà kho và các công trình dân dụng. Trong ngành công nghiệp ô tô, thép mềm là vật liệu được ưa chuộng để sản xuất khung xe, tấm ốp, hệ thống ống xả và giá đỡ, vì nó có độ bền đủ cao trong khi vẫn duy trì chi phí thấp và dễ sửa chữa. Khả năng chống biến dạng khi chịu tải cũng góp phần đảm bảo an toàn cho xe và tính toàn vẹn về mặt cấu trúc.



Hình 1.1. Hình ảnh các ứng dụng của thép mềm trong cuộc sống hằng ngày (a) dùng làm trụ cột công trình xây dựng, (b) vỏ tàu, (c) cầu đường, (d) các linh kiện điện tử, (e) vỏ xe ô tô và (f) các ống dẫn.

Ngoài ngành công nghiệp nặng, thép mềm đóng vai trò chính trong các ứng dụng trong môi trường nước và vật liệu gia dụng. Thép mềm thường được sử dụng trong sản

xuất các thiết bị gia dụng như máy giặt, tủ lạnh, lò nướng và lò vi sóng, nơi thép mềm tạo thành các thành phần hỗ trợ kết cấu. Các dụng cụ gia dụng, thiết bị làm vườn và phần cứng như bản lề cửa, tay nắm, khóa... cũng thường được làm từ thép mềm do dễ sản xuất, bền và có độ cứng phù hợp. Ngoài ra, thép mềm được sử dụng trong kết cấu đồ nội thất, đặc biệt là khung ghế, bàn và kệ, nhờ độ bền và tính tương thích về mặt thẩm mỹ khi được sơn hoặc phủ. Trong nghệ thuật và giáo dục, thép mềm được sử dụng để điêu khắc, tạo mẫu và chế tác kim loại vì thép mềm dễ thao tác và hàn, cho phép cả người mới bắt đầu và chuyên gia định hình thép một cách chính xác. Nhìn chung, tính linh hoạt, giá cả phải chăng và đặc tính làm việc linh hoạt của thép mềm khiến nó trở thành vật liệu quan trọng trong nhiều lĩnh vực, từ máy móc công nghiệp đến các vật dụng gia đình hàng ngày.

1.1.3. Ưu và nhược điểm của thép mềm

Thép mềm là một vật liệu phổ biến trong ngành công nghiệp xây dựng và công nghiệp dầu khí vì giá thành thấp, dễ gia công và hiệu quả kinh tế cao. Khi so sánh với các vật liệu kim loại, hợp kim khác thì thép mềm lại có nhiều hạn chế đối với khả năng chống ăn mòn trong cả môi trường không có và có nước. Mặc dù tốc độ ăn mòn cao trong các môi trường chứa muối hay acid nhưng thép mềm vẫn được sử dụng trong các ngành công nghiệp, đặc biệt là ngành công nghiệp dầu khí do có các đặc tính như: Thép mềm bền và cứng hơn các dạng thép khác do có hàm lượng carbon từ $0,05 \div 0,25\%$, 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 thép làm tăng độ bền. Ngoài ra, thép mềm 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 thương mại hóa trên thị trường [3].

Bên cạnh đó, thép mềm là vật liệu được ưu tiên lựa chọn trong các hệ thống ống dẫn dầu – khí, bơm nước và khoan thủy lực như một giai đoạn trung gian trong việc khai thác dầu khí trong môi trường nước lợ (môi trường NaCl 0,01 M) do những tính chất cơ lý phù hợp và khó thay thế. Theo nhiều nghiên cứu trước đây, thép mềm là vật liệu dễ bị ăn mòn trong môi trường chứa CO_2 mặc dù trên bề mặt thép mềm có thể hình thành một lớp màng sắt (II) carbonate (FeCO_3) tạm thời để giảm thiểu ăn mòn. Vì vậy, ăn mòn CO_2 được xem là một trong những nguyên nhân gây hư hỏng phổ biến nhất trong hệ thống hàng hải và hệ thống ống dẫn dầu – khí [4]. Do đó, việc lựa chọn thép mềm làm đối tượng nghiên cứu gắn liền với thực tế là vật liệu được sử dụng nhiều trong các ngành

công nghiệp, khó thay thế ở các vị trí đặc thù, nhất là ngành công nghiệp dầu khí. Từ đó, kết quả nghiên cứu có thể mang lại giá trị thực tiễn cao và là nguồn tài liệu tham khảo tốt cho việc lựa chọn sử dụng và có các biện pháp khắc phục hay giảm thiểu ăn mòn thích hợp trong quá trình thiết kế, khai thác và sử dụng.

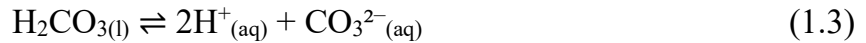
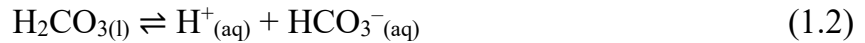
1.2. Tổng quan về ăn mòn CO₂

Trong điều kiện tự nhiên và công nghiệp, thép mềm thường xuyên tiếp xúc với các tác nhân gây ăn mòn như nước, oxy và các khí hòa tan trong môi trường. Một trong những tác nhân quan trọng gây ăn mòn nghiêm trọng đối với thép mềm là khí CO₂ trong môi trường nước. Khi khí này hòa tan vào trong nước sẽ hình thành acid carbonic – một acid yếu nhưng đủ khả năng làm giảm pH của môi trường và thúc đẩy quá trình hòa tan sắt. Hiện tượng ăn mòn này thường gặp trong các hệ thống đường ống dầu khí, môi trường nước ngầm và nước biển có chứa CO₂ hòa tan. Do đó, từ các đặc tính vật liệu của thép mềm cho đến sự hiện diện phổ biến của CO₂ trong tự nhiên, có thể thấy ăn mòn CO₂ là một dạng suy thoái vật liệu có tính phổ biến và có ý nghĩa thực tiễn lớn. Việc nghiên cứu cơ chế, yếu tố ảnh hưởng và biện pháp kiểm soát ăn mòn CO₂ đóng vai trò quan trọng trong việc nâng cao tuổi thọ và độ an toàn của các công trình thép trong môi trường tự nhiên và các ngành công nghiệp.

1.2.1. Định nghĩa

Carbon dioxide (CO₂) là một khí tương đối ổn định và không gây ăn. Tuy nhiên, khi hòa tan trong nước, CO₂ trải qua quá trình hydrate hóa tạo thành acid carbonic (H₂CO₃). Acid này tiếp tục phân ly thành các ion bicarbonate, carbonate và hydrogen như phương trình 1.1-1.3, làm giảm pH của môi trường và tạo điều kiện cho quá trình ăn mòn kim loại xảy ra. Trong môi trường điện ly, đặc biệt là các hệ nước tự nhiên hoặc nước khai thác dầu khí, sự hiện diện đồng thời của CO₂ và các ion hòa tan, điển hình là ion chloride (Cl⁻), đóng vai trò quan trọng trong việc gia tăng tốc độ ăn mòn. Ion Cl⁻ có khả năng phá vỡ hoặc làm suy yếu lớp màng bảo vệ tự nhiên trên bề mặt kim loại, thúc đẩy quá trình hòa tan anod và làm tăng tính dẫn điện của dung dịch. Đồng thời, Cl⁻ cũng tạo điều kiện cho sự hình thành các dạng ăn mòn cục bộ như ăn mòn rỗ (pitting corrosion). Do đó, ăn mòn CO₂ của thép không chỉ đơn thuần là hệ quả của sự acid hóa môi trường bởi H₂CO₃, mà còn là kết quả của tương tác phức tạp giữa các phản ứng điện hóa và các ion trong dung dịch. Quá trình này có thể được định nghĩa là sự suy giảm vật liệu thép khi tiếp xúc với

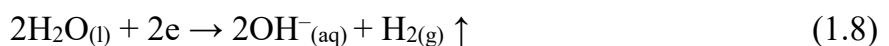
dung dịch điện ly chứa CO_2 hòa tan, thường đi kèm với sự hiện diện của các ion ăn mòn mạnh như Cl^- [4].



1.2.2. Cơ chế ăn mòn do CO_2 chứa ion Cl^-

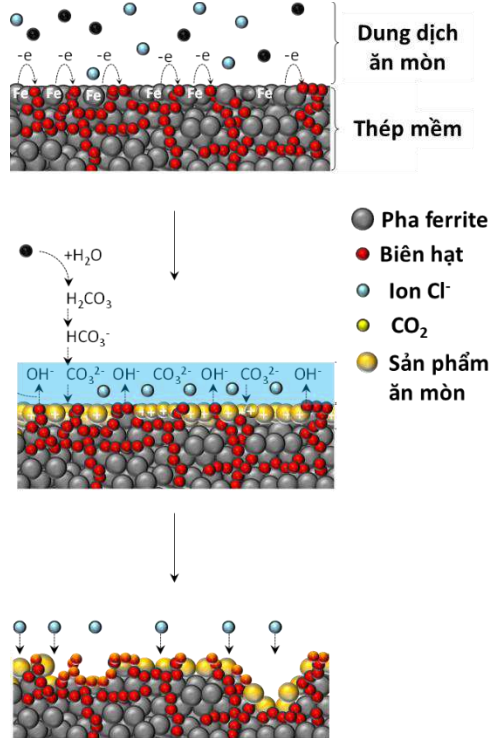
Trong dung dịch điện ly, thép mềm nói riêng và hầu hết các hợp kim nói chung đều xảy ra ăn mòn điện hóa do hội tụ đủ 04 điều kiện của quá trình ăn mòn điện hóa gồm anode, cathode, dây dẫn anode-cathode và sự tiếp xúc của hợp kim với dung dịch điện ly. Cụ thể, trong dung dịch điện ly, sự chênh lệch thế điện cực trên bề mặt hợp kim (hay giữa hạt và biên hạt) sẽ tạo thành các vi pin điện hóa [5]. Trong hầu hết các trường hợp (trừ dạng ăn mòn biên hạt), các hạt chứa pha kim loại chính (pha ferrite ($\alpha\text{-Fe}$) đối với thép carbon) đóng vai trò anode, nơi xảy ra quá trình oxy hóa hòa tan kim loại. Các pha liên kim tại biên hạt (pha pearlite và austenite đối với thép carbon) đóng vai trò cathode, nơi nhận electron từ anode thể thực hiện phản ứng khử, thường liên quan đến sự thoát hydrogen [6].

Khi có sự xuất hiện của khí CO_2 , quá trình ăn mòn trong dung dịch điện ly đối với thép mềm về bản chất là quá trình ăn mòn điện hóa bao gồm: quá trình hòa tan sắt gây phá hủy cấu trúc kim loại, hay quá trình oxy hoá xảy ra tại vùng anode (phương trình 1.4); trong khi quá trình khử ion H^+ , HCO_3^- diễn ra tại cathode (phương trình 1.5-1.8) [7]. H_2CO_3 và H^+ có vai trò quan trọng đối với phản ứng cathodic, trong đó H_2CO_3 nhận electron và tạo các chất trung gian, dẫn đến phản ứng thoát hydro; đồng thời ion H^+ trực tiếp tham gia phản ứng khử tạo H_2 , đặc biệt ở pH thấp. Khi pH tăng, nồng độ H^+ và H_2CO_3 giảm, trong khi HCO_3^- trở thành dạng ion chiếm ưu thế và đóng vai trò quan trọng trong hệ đệm cũng như là sản phẩm của quá trình khử H_2CO_3 .



Đặc biệt, trong điều kiện môi trường có pH khoảng ~ 4 với nồng độ CO_2 bão hòa, cân bằng hóa học của hệ carbonic bị chi phối chủ yếu bởi sự phân ly ở nấc thứ nhất của

acid carbonic (phương trình 1.2), trong khi sự hình thành ion carbonate là không đáng kể (Hình 1.3(b)). Bên cạnh đó, theo giản đồ Pourbaix của hệ Fe-CO₂-H₂O, tại điều kiện thế mạch hở điển hình (OCP $\sim -0,5$ V) và pH ~ 4 , sắt là kim loại hoạt động, trong đó sản phẩm oxy hóa chủ yếu là ion Fe²⁺ (Hình 1.3(a)).

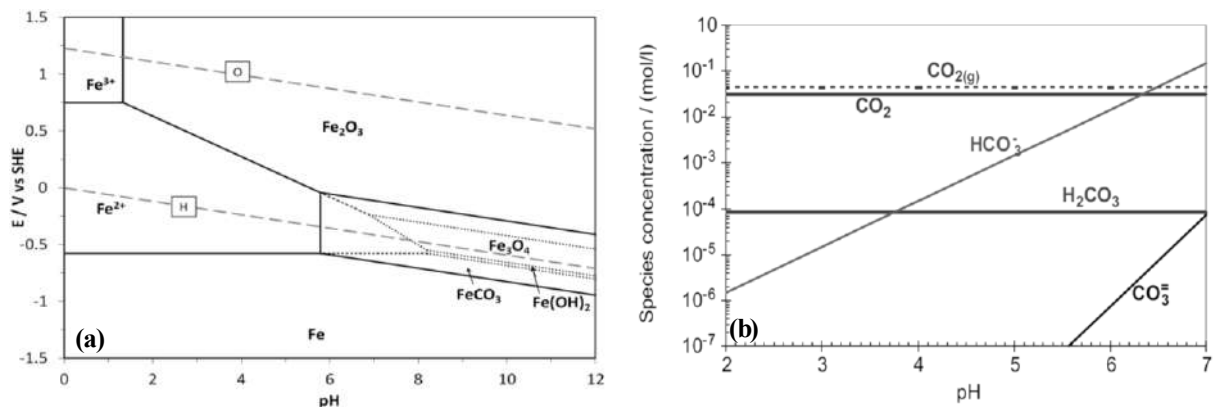


Hình 1.2. Sơ đồ tóm tắt cơ chế ăn mòn thép mềm trong dung dịch chứa CO₂ và ion Cl⁻.

Như vậy, khi có sự tham gia của CO₂ hòa tan vào dung dịch điện ly, ngoài các sản phẩm ăn mòn như hydroxide, oxide sắt (magnetite) thì còn hình thành lớp sắt (II) carbonate (siderite). Lớp sản phẩm ăn mòn hình thành trên bề mặt thép có đặc tính xốp, đồng thời tốc độ giải hấp của chúng luôn xảy ra nhanh hơn so với sự kết tụ, do đó về bản chất vẫn duy trì quá trình ăn mòn xảy ra. Hơn hết, trong môi trường 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. Ngoài ra, 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 tập hợp các đặc tính vật lý, hóa học và điện hóa của ion này làm mất ổn định bề mặt kim loại và thường gây ăn mòn cục bộ. Với bán kính ion trung bình và năng lượng hydrate hóa không quá lớn, ion Cl⁻ 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. Trong dung dịch, Cl⁻ thể hiện xu

hướng hấp phụ trên bề mặt kim loại/oxide, nơi chúng có thể thế chỗ các phân tử nước hoặc hydroxide đã hấp phụ, từ đó làm thay đổi điện tích bề mặt, cấu trúc lớp điện kép và phân bố điện thế cục bộ. Đáng chú ý, Cl^- có xu hướng tập trung trong các môi trường kín như khe hở, lỗ xốp, dẫn đến sự gia tăng nồng độ Cl^- cục bộ và tạo ra cơ chế tự xúc tác quá trình ăn mòn. Trong lớp sản phẩm ăn mòn xốp, Cl^- bị bắt giữ và hoạt động như một thành phần của môi trường điện ly thứ cấp, làm tăng độ dẫn ion của lớp này và loại bỏ vai trò bảo vệ của lớp sản phẩm ăn mòn. Do đó, ion Cl^- không những tạo ra khuyết tật bề mặt ban đầu mà còn thúc đẩy quá trình phá hủy cấu trúc, dẫn đến tăng tốc độ ăn mòn vật liệu.

Tổng hợp các phân tích cho thấy dung dịch chloride và bão hòa khí CO_2 là một môi trường ăn mòn khắc nghiệt do sự kết hợp đồng thời giữa tác động acid hóa của CO_2 hòa tan và tính xâm thực mạnh của ion Cl^- . CO_2 làm giảm pH dung dịch và thúc đẩy phản ứng khử ở cathode, trong khi các sản phẩm ăn mòn hình thành (như hydroxide, oxide sắt và siderite) thường có cấu trúc xốp và kém ổn định, không đủ khả năng tạo thành lớp bảo vệ hiệu quả. Trong bối cảnh đó, ion chloride dễ dàng xâm nhập và tích tụ trong lớp sản phẩm ăn mòn cũng như tại các khuyết tật bề mặt. 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. Như vậy, ăn mòn trong môi trường CO_2 hoặc môi trường chứa ion Cl^- đều xảy ra theo cơ chế điện hóa. 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. Do đó, dung dịch chứa ion chloride và bão hòa khí CO_2 có thể được xem là một trong những môi trường ăn mòn khắc nghiệt đối với các kết cấu thép.



Hình 1.3. (a) Biểu đồ Pourbaix của hệ Fe- CO_2 - H_2O ở 25 °C [8] và (b) nồng độ các ion được tính toán theo hàm pH cho dung dịch nước bão hòa CO_2 [9].

1.2.3. Hậu quả ăn mòn CO₂

Thông qua việc tìm hiểu cơ chế ăn mòn, quá trình hòa tan kim loại và tích lũy các sản phẩm giòn xốp không những gây hư hỏng cấu trúc vật liệu, thiết bị, làm gián đoạn quá trình sản xuất, thất thoát kinh tế mà còn gây ô nhiễm môi trường, đặc biệt nguy hại đến sức khỏe và tính mạng con người. Trên thực tế, những môi trường chứa CO₂ gây ăn mòn mạnh hơn những acid yếu bình thường [4,6]. CO₂ gây ra các dạng ăn mòn như ăn mòn đồng đều, ăn mòn cục bộ, ăn mòn phía trên của đường ống và ăn mòn do lắng đọng. Trong đó, dạng ăn mòn cục bộ, ăn mòn phía trên bề mặt và ăn mòn lắng đọng rất khó dự đoán, bảo trì, phòng chống và ngăn ngừa. Ngoài ra, một trong những hậu quả trực tiếp của ăn mòn CO₂ là bề dày thép carbon bị giảm dần, làm suy yếu tính toàn vẹn về mặt cơ học của đường ống, bình chịu áp suất và các thành phần kết cấu khác. Việc mất mát vật liệu, đặc biệt là ở các vùng tiếp xúc với dòng chảy như vùng khúc khuỷu gấp nối, mối hàn hoặc khu vực có dòng chảy hỗn loạn có thể dẫn đến các sự cố như rò rỉ hoặc vỡ đường ống dẫn, gây ra các mối nguy hiểm đáng kể. Về mặt kinh tế, hậu quả do ăn mòn CO₂ gây ra góp phần đáng kể vào những tổn thất trên thế giới. Việc bảo trì, kiểm tra và thay thế linh kiện thường xuyên tạo gánh nặng tài chính lớn cho các ngành công nghiệp. Hơn nữa, việc ngừng hoạt động ngoài kế hoạch do sự cố đột ngột gây ra bởi ăn mòn có thể dẫn đến ngừng sản xuất để sửa chữa, gây thiệt hại lớn về tài chính. Theo thống kê, thiệt hại về chi phí do ăn mòn gây ra cho các quốc gia mỗi năm là rất lớn, ước tính lên tới 2,5 nghìn tỷ USD. Riêng ngành công nghiệp dầu khí, ăn mòn gây thiệt hại khoảng 3,1 tỷ USD mỗi năm, trong đó khoảng 30 ÷ 33% tổng số thiệt hại được ghi nhận trên toàn hệ thống đường ống của thế giới [11]. Đặc biệt, thiệt hại do ăn mòn CO₂ gây ra ảnh hưởng rất lớn đến công nghiệp khí đốt và dầu mỏ [4,12], với ước tính lên tới 1,372 tỷ đô la, bao gồm 589 triệu đô la cho đường ống và các thiết bị trên bề mặt, 463 triệu đô la cho chi phí đường ống dưới giếng và 320 triệu đô la cho các thiệt hại khác liên quan [13]. Ngoài các tác động về tài chính, ăn mòn do CO₂ còn gây ra các rủi ro về an toàn, sự cố đột ngột xảy ra trên đường ống hoặc bình chịu áp suất do ăn mòn bên trong có thể dẫn đến việc giải phóng khí hydrocarbon không kiểm soát, gây hỏa hoạn, nổ hoặc ô nhiễm môi trường, đe dọa an toàn cho cả người làm việc và cơ sở hạ tầng, cũng như môi trường xung quanh. Những sự cố như vậy đặc biệt nguy hiểm ở các giàn khoan ngoài khơi và các khu vực đông dân cư, nơi các phương án ứng phó khẩn cấp có thể bị hạn chế. Ngoài ra, hậu quả ảnh hưởng tới môi trường của ăn mòn CO₂ cũng đáng lo ngại không kém. Việc rò rỉ dầu thô, khí đốt tự nhiên hoặc hóa chất xử lý do đường ống bị ăn mòn có thể

gây ra thiệt hại lâu dài cho môi trường, bao gồm ô nhiễm đất, nước ngầm và phá vỡ hệ sinh thái. Hơn nữa, các sản phẩm phụ của quá trình ăn mòn như sắt carbonate, mặc dù có thể tạo thành lớp màng bảo vệ, nhưng cũng có thể tích tụ và cản trở đường dẫn dòng chảy, làm giảm hiệu quả trao đổi nhiệt hoặc tách ra trong điều kiện động, gây ra sự cố thứ cấp. Do đó, ăn mòn CO_2 là mối đe dọa đáng lo ngại, bao gồm sự xuống cấp về cấu trúc, kém hiệu quả trong vận hành, gây thiệt hại về kinh tế, tác hại đến môi trường và rủi ro về an toàn.



Hình 1.4. Hình ảnh mô tả hậu quả do ăn mòn CO_2 trong tự nhiên.

1.2.4. Các phương pháp giảm thiểu ăn mòn do CO_2

a. Lựa chọn vật liệu phù hợp

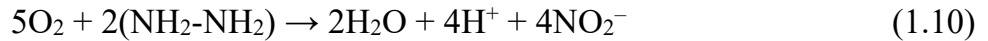
Việc lựa chọn vật liệu thường phải đáp ứng một số tiêu chí trong thiết kế như xác định tính chất của vật liệu có thể mang lại hiệu quả cao, mức độ ảnh hưởng các tính chất của vật liệu và so sánh hiệu quả giữa các vật liệu được lựa chọn để sử dụng [14]. Chẳng hạn trong ngành công nghiệp dầu khí, bước đầu tiên ở quy trình lựa chọn vật liệu là thăm dò, bao gồm các hoạt động liên quan đến dần khoan, vận chuyển đường ống, thiết bị bơm,... Do vậy khả năng chống ăn mòn và cơ tính của vật liệu luôn là hai yếu tố quan trọng quyết định chính đến việc sử dụng chúng làm đường ống dẫn. Các vấn đề chính liên quan đến ăn mòn trong những hệ thống này thường được kiểm soát chủ yếu dựa trên việc hiểu rõ các cơ chế ăn mòn, như ăn mòn cục bộ xuất hiện do một số yếu tố có trong quá trình khai thác (như CO_2 và chloride) do chúng phá hủy lớp bảo vệ,... Các yếu tố này đều liên quan đến điều kiện bên trong và môi trường bên ngoài của đường ống dẫn.

Ngoài ra, hàng loạt các nghiên cứu được thực hiện kể từ những năm 1980 cho thấy hàm lượng chromium (Cr) trong hợp kim thép có thể tăng khả năng bảo vệ ăn mòn CO₂. Hợp kim thép không gỉ martensitic với hàm lượng 9 và 12% Cr được phát triển và ứng dụng trong ngành công nghiệp này [15]. Chúng đang được sử dụng cho các đường ống dẫn, liên quan đến quy trình thu nhiên liệu, đặc biệt là loại 12% Cr là lựa chọn hàng đầu cho ứng dụng này với khả năng chống ăn mòn CO₂ tốt. Các nghiên cứu khác được thực hiện cũng cho thấy thép carbon có thể chống ăn mòn CO₂ tương đối tốt, có thể đạt được hiệu quả cao hơn khi thêm 3% Cr [16]. Ảnh hưởng của Cr được biết đến là do sự hình thành của lớp màng chromium oxide với khả năng bảo vệ ăn mòn tốt thay vì hình thành lớp FeCO₃. Trong trường hợp áp suất cao, người ta phải xem xét thêm độ cứng của hợp kim không những có khả năng duy trì dưới áp lực bên trong cao mà còn phải chịu được tải trọng áp suất lớn. Trong số các hợp kim chống ăn mòn khác nhau, các hợp kim nickel và titanium được điều chỉnh để có thể sử dụng cho ứng dụng này. Hệ thống dẫn với các thành ống khác nhau đến vị trí trung tâm có khả năng dễ bị ăn mòn do ảnh hưởng của dòng chảy. Do đó một số phương án được đề xuất như là sử dụng thép carbon và thêm chất ức chế vào môi trường, sử dụng hợp kim có khả năng chống ăn mòn, sử dụng lớp phủ bên trong hay áp dụng phương pháp bảo vệ cathode đối với bề mặt ống bên ngoài. Trong việc lựa chọn vật liệu áp dụng cho ngành công nghiệp dầu khí, không có vật liệu có khả năng chống ăn mòn vượt trội so với các vật liệu kể trên, nhưng thép mềm vẫn được lựa chọn trong nhiều ứng dụng cụ thể do cơ tính tốt, khó thay thế và giá thành phải chăng. Thép mềm được sử dụng trong kết cấu đường ống và giá đỡ kết cấu là những vị trí chiếm diện tích nhỏ nhưng quan trọng. Trước khi vận hành, những vị trí thường phải được xử lý lớp phủ hoặc kết hợp anode hy sinh (mạ kẽm) để giảm thiểu tối đa nguy cơ ăn mòn có thể xảy ra, do đó, luôn luôn phải duy trì bảo hành, bảo trì thường xuyên, để tránh thiệt hại lớn về kinh tế và gián đoạn chuỗi vận hành do ăn mòn. Trong khi các vật liệu ưu việt chưa thể tối ưu hóa được chi phí và quy trình sản xuất, đồng thời, việc sử dụng thép mềm là chưa thể thay thế cũng như quá trình kiểm tra, giám sát, bảo hành, bảo trì các chi tiết từ thép mềm đòi hỏi tính tuyệt đối, liên tục, thường xuyên. Điều này đã gây ra những thách thức lớn hiện nay trong việc lựa chọn vật liệu của ngành công nghiệp dầu khí.

b. Thay đổi yếu tố môi trường

Phương pháp kiểm soát yếu tố môi trường liên quan đến việc loại bỏ các thành phần có khả năng gây ăn mòn ra khỏi môi trường hoạt động của kim loại. Ví dụ, trong

dung dịch kiềm hoặc gần trung tính, oxygen bị giảm trong quá trình phản ứng tại cathode. Trong trường hợp này, thành phần gây ăn mòn oxygen có thể được kiểm soát bằng cách thêm một chất bắt oxygen như hydrazine [6] vào để kiểm soát quá trình ăn mòn theo phản ứng sau:



Một phương pháp khác là kiểm soát một số tham số vật lý như là áp suất, nhiệt độ, độ pH, tốc độ dòng chảy,... Nghiên cứu được thực hiện bởi Waard và cộng sự vào năm 1991 [17] đã chỉ ra tác động của các tham số vật lý đến tốc độ ăn mòn của đường ống thép dẫn khí tự nhiên bằng cách sử dụng mô hình dự đoán. Trong giai đoạn đầu, việc dự đoán tốc độ ăn mòn của thép carbon trong môi trường chứa CO₂ được giải thích bằng cách áp dụng phương trình của Waard và được chấp nhận rộng rãi. Phương trình này giải thích sự phụ thuộc của tốc độ ăn mòn vào nhiệt độ, được biểu diễn thông qua phương trình đã được đơn giản hóa:

$$\log V_{\text{nomo}} = 5,8 - \frac{1710}{T} + 0,67 \cdot \log(pCO_2) \cdot \log V_{\text{nomo}} \quad (1.11)$$

Trong đó, T là nhiệt độ (K) và pCO₂ (số mol CO₂ riêng phần, x tổng áp suất) là áp suất riêng phần của CO₂ theo bar. Phương trình này được hiệu chỉnh nhằm dự đoán sự thay đổi tốc độ ăn mòn theo các yếu tố môi trường, tuy nhiên vẫn có thể phát sinh sai số do ảnh hưởng đồng thời của nhiều tham số. Việc kiểm soát một số yếu tố như áp suất, nhiệt độ hoặc pH có thể giúp giảm tốc độ ăn mòn theo xu hướng dự đoán; riêng trong điều kiện dung dịch bão hòa với sản phẩm ăn mòn (FeCO₃, Fe₃O₄), cần kiểm soát đồng thời nhiều yếu tố. Sự gia tăng áp suất làm tăng pCO₂, từ đó làm tăng tốc độ ăn mòn. Trong khi đó, nhiệt độ ảnh hưởng mạnh đến sự hình thành lớp sản phẩm ăn mòn: ở nhiệt độ thấp (<60 °C), lớp này kém bền và dễ hòa tan; ở nhiệt độ cao hơn, lớp film trở nên đặc, có khả năng bảo vệ tốt hơn, góp phần làm giảm tốc độ ăn mòn. Đồng thời, sự tăng nhiệt độ cũng thúc đẩy hình thành pH cục bộ cao hơn và tích tụ Fe²⁺ trên bề mặt, hỗ trợ quá trình tạo màng. Tùy thuộc vào điều kiện nhiệt độ và áp suất CO₂, các sản phẩm ăn mòn có thể bao gồm FeCO₃, Fe₃O₄ và trong một số trường hợp là Fe₂O₃. Trong quá trình ăn mòn, nồng độ Fe²⁺ tăng dần trong khi H⁺ giảm cho đến khi dung dịch đạt trạng thái bão hòa. Tuy nhiên, các lớp kết tủa này không hoàn toàn thụ động, do đó quá trình ăn mòn vẫn tiếp diễn trong hệ.

Nhìn chung, việc kiểm soát các tham số vật lý của môi trường mang lại nhiều ưu điểm, cho phép các kỹ sư vận hành hệ thống một cách linh hoạt và đưa ra các biện pháp

tác động kịp thời khi có những sự cố bất thường làm giảm thiểu các rủi ro. Tuy nhiên, việc thay đổi bất kỳ một tham số nào đòi hỏi hệ thống đồng bộ, cũng như việc kiểm tra, giám sát phải liên tục và đòi hỏi chuyên môn cao nhưng chưa đảm bảo được nhu cầu tự động hóa.

c. Sử dụng lớp phủ chống ăn mòn

Các lớp phủ có thể áp dụng bên ngoài bề mặt vật liệu trước khi đưa vào sử dụng để bảo vệ chúng khỏi các yếu tố có thể gây ăn mòn trong môi trường. Lớp lót và lớp phủ cũng có thể được áp dụng trên các thành tường bên trong của đường ống lớn để ngăn ngừa quá trình ăn mòn diễn ra bên trong. Tùy thuộc vào nhiệt độ, điều kiện ẩm và các yếu tố môi trường khác mà người ta sẽ sử dụng loại lớp phủ phù hợp. Trước đây, việc áp dụng lớp phủ bắt đầu bằng việc sử dụng men than đá. Sau đó, vật liệu phủ được phát triển bằng cách sử dụng vật liệu composite với hiệu quả bảo vệ tốt hơn. Một số lớp phủ, chẳng hạn như polyethylene, đã được đưa vào sử dụng năm 1950 và vẫn đang được sử dụng cho tới ngày nay [18]. Nhiều hệ lớp phủ đường ống có chức năng khác nhau ngoài việc bảo vệ ăn mòn như epoxide, polysiloxane, epoxide liên kết hợp nhất (FBE), polyethylene/polypropylene (LPE/LPP), asphalt,... Hiện nay, lớp phủ LPE/LPP và FBE là lớp phủ đường ống được sử dụng phổ biến trong ngành dầu khí. Dựa vào nguồn gốc của lớp phủ mà chúng có thể được chia làm 3 loại khác nhau, bao gồm lớp phủ kim loại, lớp phủ vô cơ và lớp phủ hữu cơ.

Đối với lớp phủ kim loại, hiện nay có khá nhiều kim loại như nickel, nhôm, thiếc, kẽm, đồng,... và hợp kim của nó được sử dụng làm vật liệu phủ với khả năng chống ăn mòn hiệu quả trong nhiều môi trường khác nhau, đặc biệt là ở nhiệt độ cao và môi trường khắc nghiệt. Các yếu tố nên được xem xét để lựa chọn một lớp phủ kim loại đó là: (i) kim loại có khả năng chống lại sự tấn công của các tác nhân gây ăn mòn có trong môi trường, (ii) có độ cứng cao, (iii) lớp phủ hình thành ở dạng đồng nhất, ít khuyết tật. Việc phủ lớp kim loại trên bề mặt vật liệu có thể được áp dụng bằng nhiều phương pháp khác nhau như mạ kẽm nhúng nóng, mạ điện, phun nhiệt (kim loại ở dạng bột),... Chất lượng của lớp phủ bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố khác nhau như độ dày, tính liên tục của lớp phủ, độ bám dính và độ bao phủ của lớp phủ [19].

Lớp phủ vô cơ là lớp phủ được tổng hợp từ các loại hợp chất vô cơ như chromate, phosphate, calcium, aluminate, zinc/silicate và potassium silicate đã được cải tiến. Thông thường lớp phủ vô cơ được hình thành trên bề mặt kim loại nền bằng phương pháp chuyển đổi hóa học, phun hoặc khuếch tán. Điều đáng nói là các vật liệu phủ kim loại và vô cơ

tạo nên một lớp phủ với độ đồng đều cao, ít khuyết tật (độ giòn và độ xốp rất thấp). Ngoài ra các nhà khoa học còn chú ý việc phát triển các lớp phủ vô cơ mới dựa trên geopolimer aluminosilicate ba chiều. Loại lớp phủ mới này có thể tái sử dụng lại các sản phẩm phụ từ công nghiệp của geopolimer, khiến nó trở thành một trong những vật liệu thân thiện với môi trường trong tương lai [20].

Lớp phủ hữu cơ là một loại lớp phủ được hình thành thông qua chuỗi polymer có chứa carbon, được chiết xuất từ tự nhiên (động, thực vật) hoặc từ tổng hợp [21]. Lớp phủ hữu cơ dạng rắn, dính và kết dính có thể được tìm thấy ở dưới dạng vecni, sơn mài,... được sử dụng với mục đích bảo vệ, trang trí hoặc có một số mục đích cụ thể khác. Lớp phủ hữu cơ có thể được tạo thành từ nhiều thành phần khác nhau: chất kết dính, chất phụ gia, dung môi hoặc chất tạo màu. Trong đó, chất kết dính là môi trường hình thành màng, được phân loại theo loại nhựa sử dụng (acrylic, alkyd, epoxy, polyester, polyurethane,...). Chất tạo màu là các hạt rắn khuếch tán trong nhựa với mục đích tạo thẩm mỹ cho lớp phủ và có chức năng chống ăn mòn. Dung môi thường là một hợp chất hữu cơ hoặc nước, có thể hòa tan chuỗi polymer để tạo ra vật liệu phủ ở dạng lỏng. Hiện nay, người ta đang hướng tới sử dụng lớp phủ không dung môi, như lớp phủ bột và lớp phủ có độ cứng cao, để giải quyết các vấn đề liên quan đến môi trường gây ra bởi dung môi. Lớp phủ hữu cơ phủ lên trên bề mặt của kim loại bằng quá trình hình thành màng mỏng thông qua hai cơ chế: (1) cơ chế đầu tiên là liên quan đến quá trình bám dính cơ học (thường phổ biến ở vật liệu xốp), trong đó lớp phủ hữu cơ bám lên trên bề mặt của kim loại hoạt động thông qua các tương tác vật lý; (2) cơ chế thứ hai là lớp phủ tạo liên kết với bề mặt vật liệu thông qua các liên kết cộng hóa trị, ion, hydrogen, lưỡng cực và tương tác Van der Waal [22].

Tuy có nhiều ưu điểm nổi trội và rất nhiều lớp phủ để lựa chọn, nhưng điểm chung của các lớp phủ vẫn chưa giải quyết được việc bảo hành, bảo trì các chi tiết nhỏ, đặc biệt là các đường ống có đường kính nhỏ làm từ thép mềm trong công nghiệp dầu khí sao cho đảm bảo toàn hệ thống vẫn vận hành. Như đã phân tích, các lớp phủ được phủ lên bề mặt vật liệu trước khi được đưa vào sử dụng. Đồng thời, liên kết giữa vật liệu nền và lớp phủ có sự đan xen giữa bản chất vật lý và hóa học, nên các lớp phủ cũng có độ bền nhất định cần sự bảo hành và bảo trì định kỳ.

d. Sử dụng chất ức chế ăn mòn

Từ lâu, chất ức chế ăn mòn đã được xem là một trong những giải pháp kinh tế và hiệu quả nhất nhằm kiểm soát tốc độ ăn mòn của kim loại và hợp kim, đặc biệt là trong các hệ thống dẫn dầu khí, hóa chất và xử lý nước [4]. Chất ức chế ăn mòn là một hợp

chất hóa học khi thêm vào trong môi trường ở nồng độ thấp cũng có thể làm giảm tốc độ ăn mòn mà không ảnh hưởng đáng kể đến thành phần có trong môi trường. Các chất ức chế được sử dụng rộng rãi để ngăn chặn và làm chậm quá trình phá hủy vật liệu trong các ngành công nghiệp khác nhau.

Chất ức chế ăn mòn vận hành bằng cách tự hình thành một lớp màng bảo vệ tại bề mặt tiếp xúc giữa kim loại và môi trường ăn mòn. Theo các phản ứng ức chế, chất ức chế ăn mòn có thể phân làm ba loại là chất ức chế anode, chất ức chế cathode và chất ức chế hỗn hợp anode – cathode. Chất ức chế anode là những chất có khả năng giảm tốc độ hòa tan (phản ứng oxy hóa) kim loại tại vùng anodic. Một số chất ức chế anode đã được sử dụng như chromate, nitrite, phosphate, benzoate, molybdate [23–25]. Các chất ức chế anode này sẽ tương tác với bề mặt kim loại/ hợp kim và tạo thành lớp oxide thụ động. Tuy nhiên, một số chất ức chế anode gây ảnh hưởng đến môi trường và sức khỏe con người, đặc biệt là chromate [26]. Chất ức chế cathode là những chất có thể kiểm soát tốc độ phản ứng khử tại các vị trí cathode của phản ứng ăn mòn điện hóa. Một số chất ức chế cathode điển hình như magnesium hydroxide, zinc hydroxide, muối calcium. Chất ức chế cathode có ưu điểm hơn ức chế anode là ngay cả khi ở nồng độ rất thấp chúng cũng có khả năng chống ăn mòn tốt. Chất ức chế hỗn hợp anode - cathode là những chất có khả năng ngăn chặn hoặc làm giảm tốc độ phản ứng oxy hóa - khử. Một số chất ức chế hỗn hợp đã được thử nghiệm và kiểm chứng như polyphosphate, benzotriazole và hợp chất của kim loại với gốc cinnamate [27].

Sử dụng chất ức chế ăn mòn có khá nhiều ưu điểm, đây là một phương pháp có 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, giúp tiết kiệm thời gian, duy trì quá trình sản xuất liên tục và phù hợp với việc bảo vệ các chi tiết nhỏ. 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 (như độ pH, nhiệt độ, áp suất, thành phần các chất trong dung dịch,...). Hơn nữa, xu hướng phát triển các chất ức chế “xanh”, thân thiện với môi trường, ít độc hại, có nguồn gốc tự nhiên đang mở ra hướng ứng dụng bền vững, phát triển mạnh trong tương lai đối với môi trường và sức khỏe con người.

Do đó, đề tài nghiên cứu về chất ức chế ăn mòn cho thép mềm có tính ứng dụng thực tiễn cao và được lựa chọn làm đối tượng nghiên cứu của đề tài. Trong bối cảnh thép mềm đóng vai trò quan trọng, không thể thay thế khi áp dụng tại các chi tiết đặc thù và

quy trình bảo trì, bảo hành đòi hỏi tối ưu hóa chi phí, tự động, liên tục, thì sử dụng chất ức chế là lựa chọn cần được xem xét trước tiên và đẩy mạnh nghiên cứu hơn nữa. Nghiên cứu không chỉ nhằm mục tiêu tìm ra chất ức chế có hiệu quả cao, ổn định trong điều kiện làm việc thực tế, mà còn góp phần mở rộng hiểu biết về cơ chế hấp phụ, hình thành lớp màng bảo vệ và các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất ức chế ăn mòn. Đặc biệt, trong bối cảnh nhu cầu phát triển bền vững và thân thiện với môi trường ngày càng được quan tâm, việc phát triển và ứng dụng các chất ức chế có nguồn gốc tự nhiên, thân thiện với môi trường là một hướng nghiên cứu quan trọng và cấp bách, góp phần cải thiện tính an toàn trong quá trình vận hành và giảm thiểu chi phí bảo trì trong các hệ thống công nghiệp hiện nay.

1.3. Tổng quan chất ức chế ăn mòn do CO₂

1.3.1. Định nghĩa

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.

1.3.2. Phân loại

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,...

a. Chất ức chế vô cơ

Chất ức chế vô cơ là nhóm hợp chất thường được sử dụng để giảm thiểu ăn mòn do CO₂ gây ra đối với thép carbon, đặc biệt là trong các ngành công nghiệp dầu khí. Các chất ức chế vô cơ thường hoạt động bằng cách tạo một lớp bảo vệ trên bề mặt kim loại, ngăn cản quá trình phát triển ăn mòn tại bề mặt tiếp xúc với môi trường xung quanh. Phần lớn các chất ức chế vô cơ hoạt động bằng cách thụ động hóa bề mặt, tạo lớp rào cản vật lý đối với các chất gây hại như acid carbonic (H₂CO₃), proton (H⁺) và CO₂ hòa tan. Một số chất ức chế vô cơ thường được sử dụng như phosphate, silicate, molybdate và nitrites [28–31]. Ví như sodium phosphate (Na₃PO₄) và calcium phosphate (Ca₃(PO₄)₂) ức chế quá trình ăn mòn bằng cách hình thành lớp bảo vệ có chứa phosphate bám dính trên bề mặt thép, ngăn chặn quá trình hòa tan kim loại và ổn định quá trình thụ động hóa

[28]. Sodium silicate (Na_2SiO_3) cũng hoạt động tương tự bằng cách kết tủa các lớp giàu silicate bám chặt vào kim loại, tăng khả năng chống lại sự tấn công của các ion gây ăn mòn [29]. Các màng bảo vệ này làm giảm cả quá trình hòa tan kim loại ở anode và quá trình giải phóng hydrogen ở cathode. Một nhóm ức chế vô cơ quan trọng khác là molybdate, như sodium molybdate (Na_2MoO_4), có thể hấp phụ trên bề mặt thép và thúc đẩy quá trình hình thành lớp bảo vệ có chứa molybdenum oxide (MoO_3), từ đó làm thụ động các vị trí anode và ức chế quá trình giải phóng ion kim loại. Ngoài ra, sodium nitrite (NaNO_2) đã được sử dụng làm chất ức chế anode mạnh, trong đó chúng tạo điều kiện cho quá trình hình thành lớp oxide mỏng và đặc, mặc dù hiệu quả của chúng có thể giảm trong môi trường giàu CO_2 [6].

Nhiều hợp chất vô cơ mang lại hiệu quả ức chế ăn mòn cao, tuy nhiên các kết tủa dư thừa, khó phân hủy sinh học khi khuếch tán vào dung dịch điện ly sẽ gây ra những vấn đề liên quan đến môi trường và sức khỏe con người. Do đó, với xu thế đòi hỏi nhiều hơn về sự thân thiện với môi trường, cũng như kiểm soát tốt quá trình vận hành, quá trình tạo màng bảo vệ của chất ức chế, các hợp chất hữu cơ đã và đang thay thế vị thế của các hợp chất vô cơ truyền thống.

b. Chất ức chế hữu cơ

Một trong những phương án hiệu quả trong việc chống ăn mòn hiện nay đó là sử dụng các hợp chất hữu cơ, đặc biệt là các hợp chất dị vòng. Các hợp chất hữu cơ gồm có nhóm chức phân cực và các dị nguyên tố đã được chứng minh cho các đặc tính chống ăn mòn hiệu quả. Các nhóm thế có tính phân cực dựa trên nitrogen, đây là thành phần chiếm ưu thế trong các hợp chất, gồm có amine ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$), amide ($-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHR}$, $-\text{CONR}_2$) và guanidine ($\text{HNC}(\text{NH}_2)_2$). Hơn nữa, các nhóm chức hydroxyl ($-\text{OH}$), alkoxy ($-\text{OR}$), carboxylic acid ($-\text{COOH}$), ester ($-\text{COOR}_1$) và ether ($-\text{O}-$) là một trong những nhóm thế phân cực có chứa oxygen. Acid sulfonic ($-\text{SO}_3\text{H}$), thiol ($-\text{SH}$) và disulfide ($-\text{S}-\text{S}$) là các nhóm thế có chứa sulfur. Hay các acid phosphonic ($\text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{RP}(\text{O})(\text{OH})(\text{OR})$, $\text{RP}(\text{O})(\text{OR})_2$ và phosphate (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) là các nhóm phổ biến có trong các nhóm thế có chứa phosphorus. Bên cạnh đó, các halide ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{F}$ và $-\text{I}$) cũng được xem như là các nhóm thế phân cực có trong nhiều trong chất ức chế hữu cơ. Các nhóm thế này ảnh hưởng rất nhiều đến hiệu suất ức chế của các chất hữu cơ. Mật độ điện tích tại các vị trí cho và vị trí nhận bị ảnh hưởng bởi các đặc tính cho và hút điện tử của chúng, điều này đóng vai trò quan trọng trong cơ chế hấp phụ của hợp chất. Các nhóm thế như $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OMe}$, $-\text{OH}$ lại làm tăng mật độ điện tích tại các vị trí

tích điện, điều này có thể làm tăng khả năng tương tác của hợp chất với bề mặt kim loại. Điều đáng chú ý là, không phải tất cả các hợp chất hữu cơ với các nhóm chức phân cực đều có thể ức chế hiệu quả ăn mòn trên bề mặt của thép [32].

Các phân tử chất ức chế hữu cơ có thể hấp phụ trên bề mặt kim loại thông qua một trong hai cách sau: (i) thủy phân các hợp chất hữu cơ, ví dụ như anhydride (hexadecylsuccinic anhydride) thủy phân tạo thành acid dicarboxylic béo, dẫn đến việc hình thành các muối sắt không hòa tan trên bề mặt kim loại, hoặc (ii) quá trình cho-nhận electron π của hệ vòng thơm trong các phân tử chất ức chế và orbital d trống của các nguyên tố kim loại như sắt, hoặc (iii) tương tác cho-nhận tương tự giữa các cặp electron tự do của các dị nguyên tử oxygen/nitrogen/lưu huỳnh và orbital d trống của các nguyên tử sắt để hình thành phức chất bền tạo màng bảo vệ, hoặc (iv) tương tác giữa các vị trí tương quan điện tích giữa chất ức chế và bề mặt kim loại ($\delta^+ - \delta^-$) thông qua các lực liên phân tử (tương tác yếu) như Val der Wals, lực lưỡng cực – lưỡng cực, lực ion – lưỡng cực [9]. Do đó, quá trình hấp phụ của các phân tử chất ức chế thường diễn ra trên các vị trí hoạt động của bề mặt kim loại, nơi tập trung mật độ electrophile cao nhất, trong khi các nhóm chức mang dị nguyên tử và hệ liên hợp có bản chất là các nucleophile đặc thù. Điều này cho thấy tính phân cực của hợp chất hữu cơ tạo điều kiện cho quá trình hấp phụ dễ hơn và mang lại khả năng ức chế tốt hơn trong hầu hết các trường hợp.

Một trong những chất ức chế hữu cơ thường dùng để hạn chế ăn mòn CO_2 trong các đường ống dẫn là các chất ức chế có nguồn gốc từ imidazoline do có đặc tính hấp phụ tốt và khả năng tạo màng bảo vệ hiệu quả trên bề mặt kim loại và hợp kim [33]. Các chất ức chế này hấp phụ lên bề mặt kim loại thông qua hấp phụ vật lý (tương tác tĩnh điện giữa các nhóm mang điện tích của phân tử imidazoline với bề mặt kim loại tích điện) và hấp phụ hóa học (xảy ra giữa cặp electron chưa liên kết của nguyên tử N từ phân tử imidazoline tạo liên kết phối trí với các orbital trống của kim loại Fe). Ngoài ra, nhờ cấu trúc vòng imidazoline và các nhánh phân cực nên các chất ức chế này dễ dàng hình thành màng bảo vệ trên bề mặt thép, từ đó ngăn cản sự tiếp xúc giữa thép với môi trường ăn mòn CO_2 .

c. Chất lỏng ion

Chất lỏng ion là muối hữu cơ được tạo thành từ cation và anion, có đặc trưng bởi điểm nóng chảy thấp, thường dưới 100°C . Các muối này tồn tại ở trạng thái lỏng tại nhiệt độ phòng (khoảng 25°C), được gọi là chất lỏng ion ở nhiệt độ phòng [35]. Chất lỏng ion có thể được phân loại thành nhiều loại dựa trên các cơ sở khác nhau. Theo

Hajipour và Refiee [36] đã phân loại chất lỏng ion thành 11 loại dựa vào đặc điểm và tính chất của mỗi loại, cụ thể là chất lỏng ion trung tính, chất lỏng ion acid, chất lỏng ion base, chất lỏng ion có anion lưỡng tính, chất lỏng ion chức năng hóa, chất lỏng ion protic, chất lỏng ion chiral, chất lỏng ion được hỗ trợ, chất lỏng ion sinh học, chất lỏng đa ion và chất lỏng ion năng lượng. Suresh và Sandhu [37] cũng phân loại chất lỏng ion thành hai loại cụ thể là chất lỏng ion cation và anion. Ngoài ra, chất lỏng ion cũng có thể được chia thành hai nhóm chính: chất lỏng ion protic và chất lỏng ion aprotic [38]. Chất lỏng ion protic chứa các proton có thể dịch chuyển, nên chất lỏng ion loại này có thể tham gia vào các phản ứng trao đổi proton, trong khi chất lỏng ion aprotic không có proton có thể dịch chuyển, chủ yếu tham gia thông qua tương tác tĩnh điện và liên kết hydrogen. Một loại chất lỏng ion mới được quan tâm khác liên quan đến chất lỏng ion chức năng hóa, được thiết kế bằng cách đưa các nhóm chức cụ thể vào cấu trúc ion của chúng, dùng để tăng cường tính chọn lọc và khả năng phản ứng của chúng [39]. Chất lỏng ion cũng có thể được phân loại thành chất lỏng ion polymer, kết hợp các đặc tính polymer với các đặc tính của chất lỏng ion, tạo ra các vật liệu phù hợp để tạo thành lớp phủ hoặc màng bền và chắc trên bề mặt vật liệu nền [40].

Chất lỏng ion ức chế hiệu quả ăn mòn CO_2 thông qua các cơ chế riêng biệt dựa trên các đặc điểm cấu trúc của chúng. Tương tự, hầu hết các chất ức chế ăn mòn hữu cơ, chất lỏng ion ức chế ăn mòn kim loại bằng cách chặn các vị trí anode và cathode của phản ứng ăn mòn điện hóa trên bề mặt vật liệu nền [41–43]. Do đó, ức chế ăn mòn kim loại khi có chất lỏng ion liên quan đến việc ngăn chặn quá trình hòa tan kim loại cũng như phản ứng giải phóng hydrogen ở cathode. Đặc biệt là những chất lỏng ion chứa các nguyên tố tích điện âm như nitrogen, oxygen, lưu huỳnh và vòng thơm, tạo thành lớp màng bảo vệ ổn định giúp ngăn cản bề mặt kim loại tiếp xúc với môi trường ăn mòn. Chất lỏng ion aprotic ức chế ăn mòn chủ yếu bằng cách hấp phụ vật lý, trong đó các ion cồng kềnh, không đối xứng của chúng tạo thành lớp màng bảo vệ ổn định trên bề mặt kim loại, cản trở vật liệu nền tiếp xúc trực tiếp với các chất gây ăn mòn như CO_3^{2-} , HCO_3^- . Chất lỏng ion protic, chứa các proton có thể trao đổi nên có thể tạo ra hấp phụ hóa học thông qua trao đổi proton và liên kết hydrogen với các nhóm hydroxyl trên bề mặt vật liệu hoặc các chất trung gian gây ăn mòn, tạo ra lớp bảo vệ.

Chất lỏng ion có độ bay hơi thấp (áp suất hơi thấp), độ ổn định rất cao trong khoảng pH rộng và nhiệt độ, có khả năng hòa tan nhiều hợp chất hữu cơ và vô cơ, cũng như có khả năng hòa tan các khí như H_2 , CO , CO_2 ,... Những tính chất này của chất lỏng ion

khuyến chúng trở thành ứng viên tốt để thay thế các dung môi hữu cơ dễ bay hơi thông thường sử dụng làm dung môi tổng hợp vật liệu nano và cấu trúc nano, chuyển đổi sinh hóa, phản ứng thể nucleophin, điện phân kim loại, chất bán dẫn và chiết dung môi, chất xúc tác trong nhiều loại chuyển đổi hóa học và sinh hóa, chất nhạy thuốc nhuộm cho pin mặt trời, chế biến đá phiến dầu [37,44–50],...

d. Hợp chất tự nhiên

Chiết xuất thực vật là nguồn tiềm năng của các chất ức chế ăn mòn do chứa nhiều hợp chất hữu cơ như terpenoid, polyphenol và acid hữu cơ, với các nhóm chức có khả năng tương tác và hấp phụ trên bề mặt kim loại tương tự một số chất ức chế ăn mòn hữu cơ tổng hợp thông thường [9]. Do đó, các hợp chất tự nhiên dần trở thành một lựa chọn thay thế khả thi. Ngoài ra, các cao chiết này còn được sử dụng do bản chất phân hủy sinh học của chúng giúp việc xử lý trở nên đơn giản hơn. Quá trình chiết xuất cũng tương đối đơn giản, tiết kiệm và phương pháp tổng hợp cũng khá đa dạng như hầm, sắc, hầm, ngâm dầm, chiết Soxhlet,... Đặc biệt, với các phương pháp chiết xuất phân đoạn nước được đánh giá là quy trình “xanh” và thân thiện với môi trường. Do đó, cao nước thực vật có thể đóng vai trò như là chất ức chế ăn mòn “xanh” và có thể được chiết xuất từ nhiều bộ phận khác nhau của cây như quả, lá, vỏ, rễ và hạt. Các đặc tính ức chế của chiết xuất thực vật thường là do hỗn hợp các chất hóa học trong đó, có nhiều nhóm chức có khả năng đồng hấp phụ trên bề mặt kim loại. Nghiên cứu của Ibrahim và cộng sự, chiết xuất từ lá *Calotropis procera* đã được sử dụng như một chất ức chế ăn mòn cho thép mềm trong môi trường NaCl 3,5% bão hòa CO₂ [51]. Kết quả cho thấy chiết xuất này là một chất ức chế hiệu quả với hiệu suất đạt tới 83%. Ngoài ra, cũng có một số báo cáo khác về việc sử dụng thực vật chiết xuất trong giảm thiểu ăn mòn thép trong môi trường NaCl 3,5% bão hòa CO₂ [52–55], như liệt kê trong Bảng 1.2.

Trong môi trường ăn mòn chứa CO₂, chiết xuất thực vật đã được chứng minh là chất ức chế ăn mòn hiệu quả nhờ vào khả năng hấp phụ mạnh lên bề mặt kim loại và hình thành lớp màng bảo vệ hiệu quả. Các hợp chất hữu cơ có hoạt tính thường có trong chiết xuất thực vật như các nhóm hợp chất flavonoid, alkaloid, saponin, polyphenol và terpenoid,... đóng vai trò quan trọng trong cơ chế ức chế ăn mòn CO₂. Các phân tử chất hữu cơ này có chứa các nhóm chức phân cực như –OH, –NH₂, –C=O và các dị nguyên tố như O, N,... có khả năng cung cấp cặp electron chưa liên kết để tạo liên kết phối trí với các orbital d của nguyên tử sắt trên bề mặt thép. Quá trình hấp phụ có thể xảy ra dưới dạng hấp phụ vật lý thông qua tương tác tĩnh điện và hấp phụ hóa học thông qua hình

thành liên kết cộng hóa trị hoặc phức chất giữa các hợp chất hữu cơ trong cao với bề mặt kim loại. Quá trình hấp phụ dẫn đến sự hình thành một lớp màng bảo vệ có tính chất kỵ nước, giúp cản trở quá trình khuếch tán của các tác nhân ăn mòn như CO_2 hòa tan (H_2CO_3), các ion như H^+ , Cl^- đến bề mặt kim loại. Một số chiết xuất từ quả *Ginkgo biloba*, *Ilex kudingcha* C.J. Tseng, rễ *Coptis chinensis*, hạt *Momordica charantia* và vỏ Pomelo cho thấy hiệu quả ức chế vượt trội với hiệu suất có thể đạt trên 90% trong môi trường NaCl 3,5% bão hòa CO_2 . Các cao chiết xuất thực vật thường ức chế ăn mòn theo cơ chế ức chế hỗn hợp (ức chế các phản ứng xảy ra ở cả anode và cathode của phản ứng ăn mòn điện hóa). Tuy nhiên, hiệu quả ức chế phụ thuộc đáng kể vào bản chất hóa học của cao chiết xuất, nồng độ sử dụng, điều kiện nhiệt độ và thời gian tiếp xúc. Trong một số trường hợp, việc tăng nhiệt độ có thể làm suy giảm hiệu suất do phá vỡ các liên kết hấp phụ vật lý, nhưng cũng có thể tăng cường hấp phụ hóa học nếu cấu trúc phân tử hợp chất trong cao chiết bền nhiệt. Các kết quả thu được từ nhiều nghiên cứu gần đây cho thấy chiết xuất thực vật đang là một giải pháp “xanh”, đầy tiềm năng thay thế các chất ức chế độc hại trong công nghiệp dầu khí, đặc biệt là việc bảo vệ các đường ống và thiết bị thép trong môi trường ăn mòn do CO_2 .

Bảng 1.1. Một số chiết xuất tự nhiên được dùng làm chất ức chế ăn mòn CO_2 trong dung dịch NaCl 3,5% và bão hòa CO_2

STT	Chiết xuất	Vật liệu	Hiệu suất	TLTK
1	Chiết xuất lá <i>Calotropis procera</i>	Thép mềm	83%	[51]
2	Chiết xuất quả <i>Ginkgo biloba</i>	Thép N80	92%	[52]
3	Chiết xuất <i>Ilex kudingcha</i> C.J. Tseng (Kudingcha)	Thép J55	96.53%	[53]
4	Chiết xuất rễ <i>Coptis chinensis</i>	Thép C110	60%	[54]
		Thép P110SS	78%	
		Thép N80	92%	
		Thép J55	96%	
5	Chiết xuất hạt <i>Momordica charantia</i>	Thép P110SS	94%	[55]
6	Chiết xuất vỏ Pomelo	Thép N80	91%	[56]

Tuy nhiên, do thành phần phức tạp có trong các cao chiết mà tới nay các nhà khoa học vẫn chưa xác định được để hiểu biết đầy đủ về cơ chế ức chế ăn mòn của các loại

chiết xuất. Rất khó để nghiên cứu các tương tác riêng lẻ và kết hợp giữa các nhóm chất hợp chất hữu cơ với bề mặt kim loại. Cụ thể, một câu hỏi liệu hợp chất của cao chiết nào chịu trách nhiệm chính trong quá trình ức chế ăn mòn, đã trở thành vấn đề còn nhiều bỏ ngỏ và cần được nghiên cứu chi tiết hơn. Do đó, một định hướng mới trong việc kết hợp nghiên cứu ăn mòn và hợp chất tự nhiên là phân lập, làm sáng tỏ cấu trúc của hợp chất thứ cấp (chiếm hàm lượng lớn trong cao chiết) trở thành hướng đi mang tính đột phá và cần được tập trung phát triển. Từ đó, đề tài lựa chọn chiết xuất, phân lập các chất chính có trong cao chiết và thử nghiệm khả năng chống ăn mòn thép carbon trong môi trường chứa khí CO_2 , cũng như thiết lập hệ ức chế ăn mòn mới làm đối tượng nghiên cứu của đề tài.

1.4. Tổng quan về cây trầu không

Trong bối cảnh nhu cầu tìm kiếm các chất ức chế ăn mòn thân thiện với môi trường ngày càng gia tăng, việc khai thác các hợp chất có nguồn gốc tự nhiên đang trở thành xu hướng nghiên cứu đầy tiềm năng. Các chất ức chế tổng hợp truyền thống tuy có hiệu quả cao nhưng thường tồn tại nhược điểm như độc tính, chi phí xử lý môi trường và nguy cơ ảnh hưởng đến hệ sinh thái. Do đó, các chiết xuất thực vật được xem là giải pháp thay thế bền vững và đầy tiềm năng. Trong số các nguồn nguyên liệu tự nhiên, cây trầu không (*Piper betle* L.) được lựa chọn làm đối tượng nghiên cứu nhờ chứa nhiều hợp chất hữu cơ có hoạt tính sinh học cao. Những nhóm chức này có trong hợp chất này thường chứa các dị nguyên tố, hệ thống liên kết π hay vòng benzene, có khả năng hấp phụ lên bề mặt thép thông qua tương tác điện hóa hoặc tạo liên kết phối trí với ion sắt, từ đó hình thành lớp màng bảo vệ, làm giảm tốc độ hòa tan kim loại trong môi trường acid chứa CO_2 và ion chloride. Bên cạnh đó, trầu không là nguồn nguyên liệu phổ biến ở Việt Nam, dễ thu hái, chi phí thấp và thân thiện với môi trường, phù hợp với định hướng tìm kiếm các chất ức chế ăn mòn xanh, thân thiện với môi trường. Vì vậy, việc lựa chọn chiết xuất từ cây trầu không làm chất ức chế ăn mòn bảo hòa khí CO_2 và có ion Cl^- cho thép mềm không chỉ có cơ sở về mặt hóa học mà còn mang ý nghĩa thực tiễn trong xu hướng phát triển các giải pháp chống ăn mòn an toàn và có hiệu quả kinh tế.

1.4.1. Mô tả thực vật và thành phần hoá học

Cây trầu không là một loại thực vật quen thuộc và trồng phổ biến khắp mọi miền đất nước của Việt Nam. Hệ thống phân loại khoa học cụ thể như sau:

Tên khoa học: *Piper betle* L.

Tên ở Việt Nam: Trầu, Trầu không

Bộ (Order): Piperales

Họ (Family): Piperaceae (Họ tiêu)

Chi (Genus): Piper

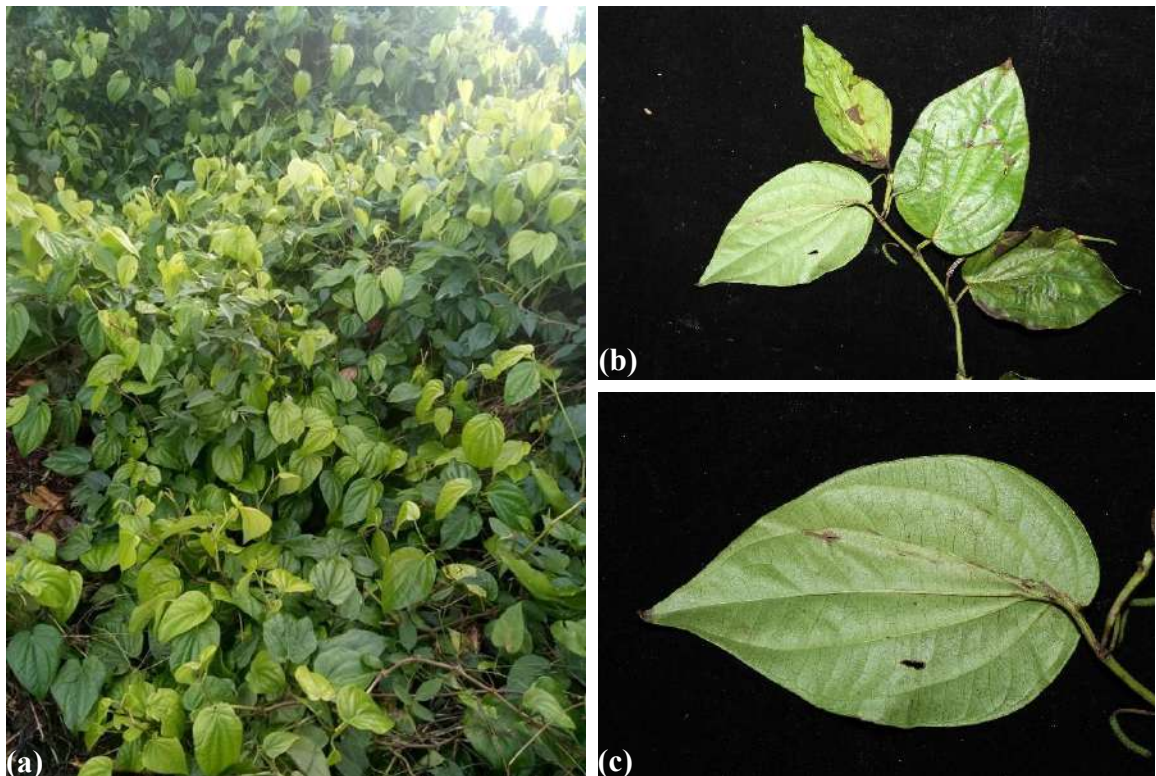
Loài (Species): *Piper betle*

Cây trầu không (cây trầu), còn có tên khoa học là *Piper betle* L., là một loài thực vật dây leo thuộc họ Hồ tiêu (Piperaceae). Cây có nguồn gốc từ khu vực Đông Nam Á và được trồng rộng rãi tại Ấn Độ, Bangladesh, Thái Lan, Việt Nam,... và một số nước châu Á khác [57]. Cây trầu không là một loài cây thân thảo, ưa ẩm, ưa sáng và sinh trưởng mạnh trong mùa mưa. Tùy vào điều kiện môi trường, cây có thể leo cao từ 3 – 10 m. Rễ cây có thể chia thành rễ chính, rễ phụ và rễ khí sinh. Rễ khí sinh giúp cây bám vào các giá thể và hấp thu độ ẩm từ không khí, tạo lợi thế cho cây trong môi trường nóng ẩm. Thân cây dạng tròn, dẻo, phân đốt rõ ràng và thường phình to ở các mắt trên thân. Cây trầu thường bò sát mặt đất hoặc leo lên các cây khác nhờ vào bộ rễ khí sinh mọc ở các đốt trên thân. Khi còn non, thân cây có màu xanh lục, nhưng khi già thì dần chuyển sang màu nâu nhạt. Lá cây trầu có dạng hình trái tim, mặt trên bóng mượt, mặt dưới nhám hơn, có kích thước từ $7,0 \div 8,5$ cm theo chiều rộng và $9 \div 11$ cm chiều dài, gân lá nổi rõ, đặc biệt lá có $7 \div 9$ gân chính tỏa từ gốc lá. Trầu không là loài cây đơn tính, có hoa đực và hoa cái mọc riêng biệt trên hai cây khác nhau. Cụm hoa có dạng bông thẳng, nhỏ, không có cánh hoa. Hoa đực có chiều dài khoảng 10 cm, trong khi hoa cái có kích thước ngắn hơn, khoảng $2,5 \div 4,0$ cm. Quả trầu thường hiếm khi được hình thành do cây thường được nhân giống vô tính bằng cách giâm cành thay vì thụ phấn tự nhiên. Tuy nhiên khi có quả thì chúng có dạng hình cầu nhỏ, bề mặt nhẵn, màu cam hoặc màu đỏ [58].

Ở Việt Nam, cây trầu không được trồng ở nhiều nơi trên cả nước, nhất là ở các tỉnh miền Trung như ở Vinh, Hà Tĩnh, Nghệ An, hay ở các tỉnh miền Tây như huyện Thoại Sơn, tỉnh An Giang. Cây trầu không cho sản lượng thu hoạch tương đối ổn định, có thể lên tới 200 triệu đồng/sào/năm và mỗi năm có thể đem lại nguồn thu nhập khoảng 8 tỷ cho 2 hecta cây trầu không. Nhu cầu dùng lá trầu không tăng cao vào những dịp đầu tháng hay ngày rằm, các lễ hội thờ cúng lớn, đặc biệt là vào tháng bảy âm lịch hằng năm.

Piper betle là một trong những loại cây được nghiên cứu rộng rãi vì có nhiều thành phần hóa học, các nghiên cứu đã cho thấy cây này chứa nhiều hợp chất hữu cơ có hoạt tính sinh học. Hàm lượng các hợp chất phụ thuộc vào các giống cây khác nhau, mùa, khí hậu và vị trí địa lý, cũng như có thể bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố như đất, độ ẩm,

phương pháp canh tác, lượng mưa, mùa và loại cây [59]. Lá trà tươi được xác định có hàm lượng nước ($85 \div 90\%$), protein ($3,0 \div 3,5\%$), chất béo ($0,4 \div 1,0\%$), carbohydrate ($0,5 \div 6,1\%$), chất xơ ($2,3\%$), tinh dầu ($0,08 \div 0,20\%$) và tannin ($0,1 \div 1,3\%$) [60]. Các thành phần chính của tinh dầu lá trà không là safrole ($48,7\%$), chavibetol acetate ($12,5\%$) allylpyrocate choldiacetate ($34,0\%$), cùng với p- cymene, 4-terpinol, eugenol, β -caryophyllene [61]. Thành phần hóa học của tinh dầu khác nhau ở các bộ phận khác nhau: lá, thân, cuống và rễ chứa safrole, trong khi quả chứa β -phellandrene. Lá trà non chứa nhiều lượng tinh dầu hơn [62].

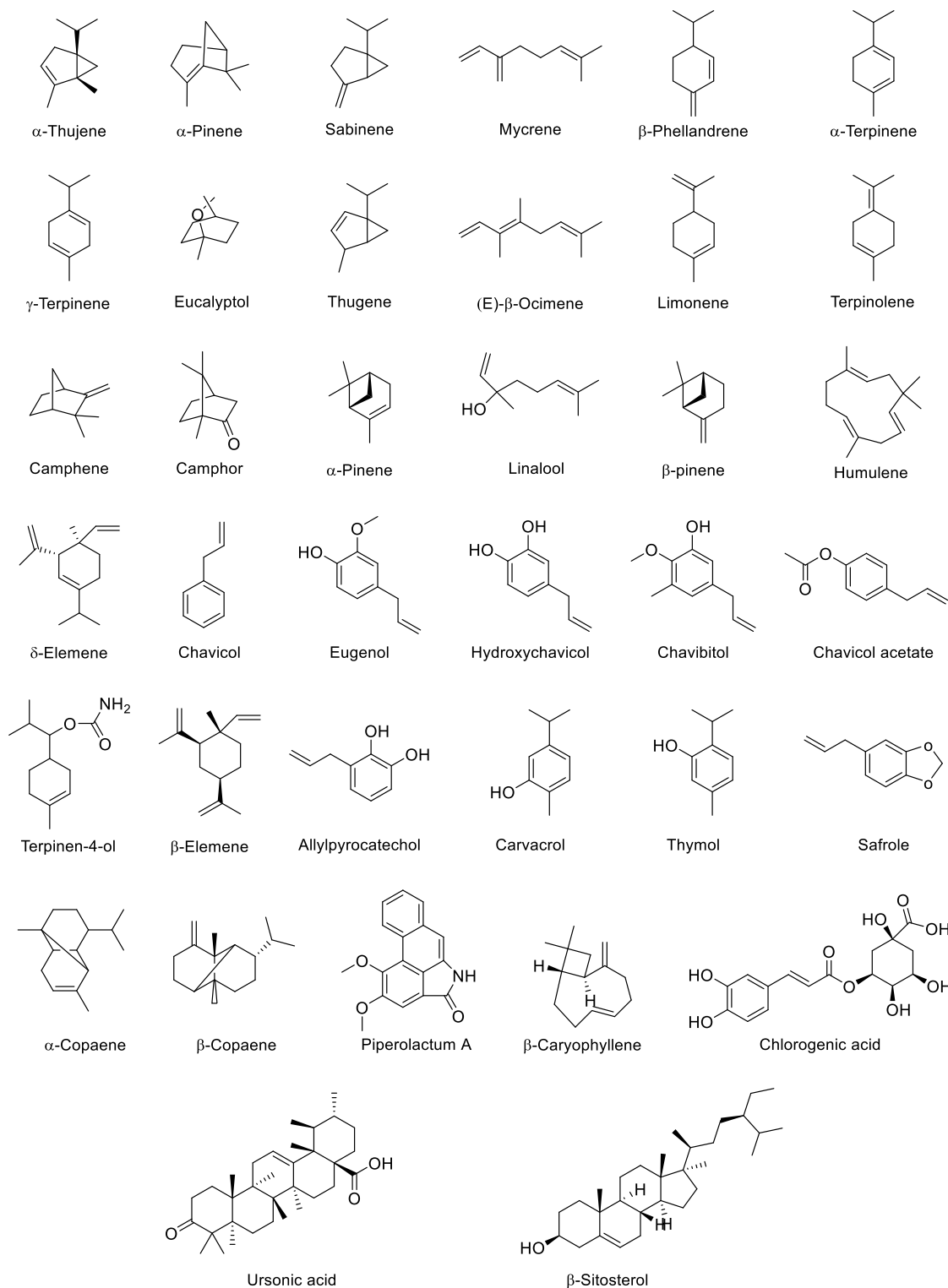


Hình 1.5. Hình ảnh (a) cây, (b) cành và (c) lá trà không thu hái tại huyện Ea Kar, tỉnh Dak Lak, Việt Nam.

Nghiên cứu của Guha năm 2006 đã chứng minh lá chứa nhiều vitamin và khoáng chất như calcium, phosphorus, potassium, sắt, iodine, carotene, acid nicotinic, thiamine, riboflavin, vitamin C và một lượng đáng kể các acid amine [63]. Nghiên cứu về cao chiết xuất nước và methanol của lá trà không cho thấy sự hiện diện của các hợp chất alkaloid, flavonoid, tannin, sterol, phenol, glycoside, saponin và terpenoid [64]. Sắc ký khí khối phổ GC-MS đã xác định các hợp chất có trong tinh dầu trà không, gồm các monoterpene, sesquiterpenes và phenylpropane [65]. Các hợp chất hữu cơ được tìm thấy

trong cây trà như dotriacontanoic acid, stearic acid, piperlonguminine, hentriacontane, n-triacontanol, pentatriacontane, triotnacontane, isoeugenol, allylpyrocatecho ldiacetate, α -pinene, β -sitosteryl palmitate, 1,8-cineol, ursolic acid, β -sitosterol, β -pinene, sitosterol, ursolic acid 3 β - acetate và stigmasterol. Rễ cây trà chứa ursonic acid, piperlonguminine, stearic acid, β -sitosteryl palmitate, β -sitosterol, 3 β -acetyl ursolic acid, 4-allyl resorcinol, aristololactam A II và stigmast-4-en-3,6-dione [66]. Thân cây trà chứa các hợp chất stigmast-4-en-3-piperine, piperlonguminine, piperdardine, dehydropipernonaline, guineensine, 6-dione, aristololactam A-II, pellitorine, 4-allyl resorcinol, syringaresinol-O- β -D-glucopyranoside, N-isobutyl-2E,4E-dodecadienamide, pinoresinol, piperolein-B, cepharadione A, dotriacontanoic acid, β -daucosterol, tritriacontane, β -sitosterol, α -ethyl glucoside (2E,4E)-N-isobutyl-7-(3',4'-methylenedioxyphenyl)-2,4-heptadienamide, và β -sitosterol-3-O- β -D-glucoside-6'-O-palmitate [67]. Ngoài ra, một số nghiên cứu trước đây cũng đã phân lập được các hợp chất khác có hoạt tính sinh học từ cao lá trà như phytol, acyclic diterpene alcohol, 4-chromanol, hydroxychavicol, 4-allylpyrocatechol và allylpyrocatechols [68–70].

Cấu trúc hóa học của các hợp chất hữu cơ được cô lập từ cây trà không đã được làm sáng tỏ trong nhiều nghiên cứu trước đây. Có thể nhận thấy rằng phần lớn các hợp chất này đều thể hiện các hoạt tính sinh học đáng kể và có những đặc điểm cấu trúc đặc trưng, bao gồm sự hiện diện của các vòng thơm, các hệ liên hợp π , cùng với các nhóm chức phân cực như $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$,... Ngoài ra, trong phân tử còn chứa các dị nguyên tố giàu electron như oxygen và nitrogen, đóng vai trò quan trọng trong khả năng tương tác với bề mặt kim loại. Những đặc điểm cấu trúc này được xem là yếu tố then chốt quyết định khả năng ức chế ăn mòn của các hợp chất hữu cơ. Do đó, các hợp chất có nguồn gốc từ trà không với những đặc điểm cấu trúc nêu trên được xem là các chất ức chế ăn mòn tiềm năng, thân thiện với môi trường và có triển vọng ứng dụng trong thực tiễn [71].



Hình 1.6. Một số hợp chất hữu cơ có trong tinh dầu, chiết xuất methanol và nước của loài *Piper betle* [62,66,67,72].

1.4.2. Ứng dụng

a. Trong y học cổ truyền

Lá trà không (*Piper betle* L.) từ lâu đã được sử dụng rộng rãi trong các hệ thống y học cổ truyền ở các nước như Ấn Độ, Trung Quốc, Ả Rập và Đông Nam Á. Trà không được dùng dưới nhiều dạng như trà, thuốc đắp, nước súc miệng hoặc xông hơi để phòng và điều trị bệnh. Trong y học cổ truyền, trà không được ghi nhận có tác dụng kích thích tiêu hóa, kháng khuẩn, giảm viêm và cải thiện tuần hoàn máu. Lá trà thường được sử dụng để điều trị các bệnh như đau bụng, cảm lạnh, ho, viêm nhiễm, đau răng, viêm lợi và các bệnh ngoài da. Ngoài ra, trong y học dân gian Việt Nam, trà không còn được dùng phổ biến trong điều trị viêm họng, tiêu chảy, ghẻ lở và chăm sóc vết thương [57,73].

b. Trong y học hiện đại

Tinh dầu từ lá trà không có khả năng ức chế vi khuẩn gây hôi miệng, sâu răng và viêm lợi như *Streptococcus mutans* và *Porphyromonas gingivalis* [74]. Ở Ấn Độ, nước súc miệng từ lá trà không được sử dụng để ngăn ngừa viêm nướu và chảy máu chân răng. Trà không có tác dụng kích thích enzyme tiêu hóa, tăng tiết nước bọt và hỗ trợ tiêu hóa thức ăn. Một số nghiên cứu cho thấy trà không có thể giúp giảm đau bụng, đầy hơi và khó tiêu, đặc biệt là trong các bệnh liên quan đến dạ dày như viêm loét dạ dày và hội chứng ruột kích thích. Ngoài ra, các hợp chất trong lá trà không có khả năng ức chế quá trình viêm nhiễm và giảm đau tự nhiên [75]. Do đó, cây có tác dụng hiệu quả trong giảm đau khớp, đau cơ và viêm khớp. Chiết xuất trà không còn có tác dụng ức chế nấm *Candida*, giúp điều trị nhiễm nấm da và nấm phụ khoa, tiêu diệt nhiều loại vi khuẩn gây bệnh như *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* và *Salmonella* [76].

Theo nghiên cứu của Sonphakdi [77], dịch chiết từ lá trà không có hoạt tính kháng khuẩn rõ rệt đối với các vi khuẩn gây bệnh như *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* và *Vibrio parahaemolyticus*. Ngoài ra theo nghiên cứu này, dịch chiết lá trà có khả năng ức chế enzyme lipase với hiệu suất 50 – 65%, gợi ý tiềm năng ứng dụng trong kiểm soát béo phì. Một nghiên cứu khác cho thấy các hợp chất hoạt tính sinh học chính trong cây trà có hoạt tính chống oxy hóa, hoạt tính kháng khuẩn và hoạt tính chống viêm [60].

Ngoài ra, việc nghiên cứu và phát triển màng sợi nano PVDF/PAN có chứa chiết xuất lá trà không của Sriyanti cho thấy khả năng kháng khuẩn rõ rệt đối với chủng *Staphylococcus aureus* và *Pseudomonas aeruginosa*. Lớp màng này còn hiệu quả lọc không khí cao [79]. Thành công của nghiên cứu giúp tăng ứng dụng mạnh mẽ của cao

chiết lá trà trong sản xuất khẩu trang y tế đa chức năng và bền vững.

c. Trong đời sống văn hóa

Lá trà không giữ một vị trí đặc biệt trong đời sống văn hóa của nhiều quốc gia châu Á như Ấn Độ, Việt Nam, Bangladesh, Sri Lanka và các nước Đông Nam Á. Không chỉ có giá trị dược liệu, trà không còn mang ý nghĩa văn hóa và tâm linh sâu sắc. Phong tục nhai trà là một nét đặc trưng phổ biến, thể hiện sự giao tiếp xã hội, lòng hiếu khách và sự kính trọng. Bên cạnh đó, trà không còn được sử dụng rộng rãi trong các nghi lễ tôn giáo và tín ngưỡng, như dâng cúng thần linh, cầu may mắn và xua đuổi tà ma ở nhiều quốc gia châu Á. Tại Việt Nam, tục ăn trà đã tồn tại từ lâu đời, trở thành biểu tượng văn hóa đặc trưng, gắn liền với truyền thống giao tiếp, các nghi lễ thờ cúng và ý nghĩa về sự gắn kết, thủy chung trong đời sống gia đình.

d. Trong thương mại

Hiện nay, nhiều sản phẩm chứa chiết xuất lá trà không đã được thương mại hóa, như nước súc miệng, thực phẩm chức năng và các sản phẩm chăm sóc cá nhân (dầu gội, xà phòng, kem dưỡng, kem đánh răng và nước hoa) [80]. Mặt khác, các chế phẩm từ lá trà được xem là có tiềm năng trong phòng ngừa các bệnh về răng miệng, nhiễm trùng da và các bệnh truyền nhiễm. Ngoài ra, chiết xuất lá trà còn được ứng dụng trong tổng hợp vật liệu nano, như hạt nano bạc phủ polyaniline có đặc tính kháng khuẩn và tiềm năng ứng dụng trong y sinh và dược phẩm [81]. Bên cạnh đó, tinh dầu lá trà cũng được đánh giá là chất bảo quản thực phẩm tự nhiên nhờ khả năng kháng khuẩn, kháng nấm và chống oxy hóa hiệu quả đối với các tác nhân gây hư hỏng thực phẩm [82–84].

e. Trong lĩnh vực điện hóa

Cây trà không cũng đang dần được sự chú ý của các nhà nghiên cứu về khả năng ức chế ăn mòn điện hóa đối với các vật liệu. Vào năm 2021, Duong Tri Chung và các cộng sự đã nghiên cứu khả năng chống ăn mòn của từ lá trà không đối với thép trong môi trường acid HCl [85]. Kết quả nghiên cứu cho thấy cao chiết phân cực từ cây này đã tạo một lớp film bảo vệ bền vững qua thời gian ngâm, thông qua quá trình hấp phụ hóa học lên bề mặt thép carbon và hiệu suất cao nhất đạt được tại 2000 ppm là 96,50%. Ngoài ra, vào năm 2022, nhóm nghiên cứu này đã thử nghiệm tác dụng hiệp trợ của hạt nano SnO₂ cùng cao phân cực của lá trà không [86]. Báo cáo cho thấy khả năng ức chế ăn mòn tăng đáng kể đối với thép mềm trong môi trường acid mạnh nhờ vào lớp màng hữu cơ hấp phụ trên bề mặt vật liệu trở nên dày đặc và chặt chẽ hơn thông qua quá trình tự di chuyển của các hạt nano SnO₂ vào những vị trí rỗng ở lớp màng film hữu cơ, giúp

lớp bảo vệ mịn và đồng đều, có khả năng chống ăn mòn cao. Một nghiên cứu khác vào năm 2023 của W.B. Wan Nik và các cộng sự về khả năng ức chế ăn mòn của cao chiết lá trầu không đối với hợp kim nhôm trong môi trường acid HCl với hiệu suất ức chế đạt 47% [87]. Tất cả các nghiên cứu trên cho thấy tiềm năng ức chế ăn mòn hiệu quả của cao chiết lá trầu không đối với các vật liệu công nghiệp.

Mặc dù lá trầu không có những ứng dụng thực tế trong cuộc sống hằng ngày và các dịp lễ, nhưng ngày nay có khá nhiều phương thuốc hiện đại để điều trị các bệnh. Đặc biệt phong tục nhai trầu đang dần bị loại bỏ nên có một lượng lớn lá trầu không bị bỏ phí và trở thành nguồn phế phẩm gây lãng phí. Trong khi đó, đây là là một nguồn nguyên liệu phổ biến và dễ trồng ở Việt Nam, đặc biệt là nguồn nguyên liệu dồi dào, giá thành thấp và dễ tái sinh. Việc thu hoạch lá riêng lẻ rất thuận lợi, không hại thân hay rễ, do đó việc khai thác lâu dài được đảm bảo. Điều đó phù hợp cho việc thu hoạch lá dùng làm nguyên liệu đầu vào cho các ngành công nghiệp. Nhiều nghiên cứu trước đây đã công bố về thành phần hóa học, cấu trúc các hợp chất phenolic có trong lá trầu không. Những hợp chất chứa các đặc điểm của chất ức chế ăn mòn tiềm năng như có dị nguyên tố, liên kết π , vòng benzene, ... đã thúc đẩy một hướng nghiên cứu mới cho ứng dụng của lá trầu không, đó là ức chế ăn mòn kim loại. Nhờ vào thành phần của lá trầu có các hợp chất có khả năng liên kết với bề mặt kim loại hình thành lớp màng bảo vệ vật liệu khỏi sự tấn công bởi các ion gây ăn mòn từ môi trường khắc nghiệt. Hơn thế nữa, nhóm nghiên cứu của nghiên cứu sinh cũng đã từng nghiên cứu về khả năng chống ăn mòn của cao chiết lá trầu không đối với thép mềm trong môi trường acid HCl 0,1 M và có hiệu quả khá cao [86]. Vì vậy, luận án lựa chọn lá trầu không làm đối tượng nghiên cứu về ức chế ăn mòn thép mềm trong môi trường NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂. Vì vậy đối tượng nghiên cứu thể hiện tính khả thi cao, hứa hẹn mang lại hiệu quả thực tế, mở ra thêm nhiều ứng dụng của loại cây này trong lĩnh vực điện hóa. Đồng thời cũng góp phần nâng cao thêm giá trị của lá trầu không vào ứng dụng công nghiệp. Ngoài ra, nhiều nghiên cứu trước đây đã chứng minh hiệu quả ức chế ăn mòn của cao chiết thực vật, nhưng phần lớn mới dừng ở việc đánh giá hiệu quả của hỗn hợp các hợp chất trong cao chiết, chưa làm rõ đầy đủ cấu tử nào đóng vai trò chính và đóng góp như thế nào vào hiệu quả ức chế. Do đó, vẫn tồn tại khoảng trống giữa việc xác nhận khả năng ức chế của cao chiết toàn phần và việc xác định, phân lập và đánh giá riêng các cấu tử có hoạt tính, qua đó làm rõ mối liên hệ giữa cấu trúc hóa học, khả năng hấp phụ trên bề mặt kim loại và hiệu quả bảo vệ. Vì vậy trong nghiên cứu này sẽ đồng thời cô lập một số hợp chất

hữu cơ chính trong cao chiết và thử khả năng ức chế ăn mòn của chúng, giải quyết được vấn đề còn khoảng trống này trong nghiên cứu.

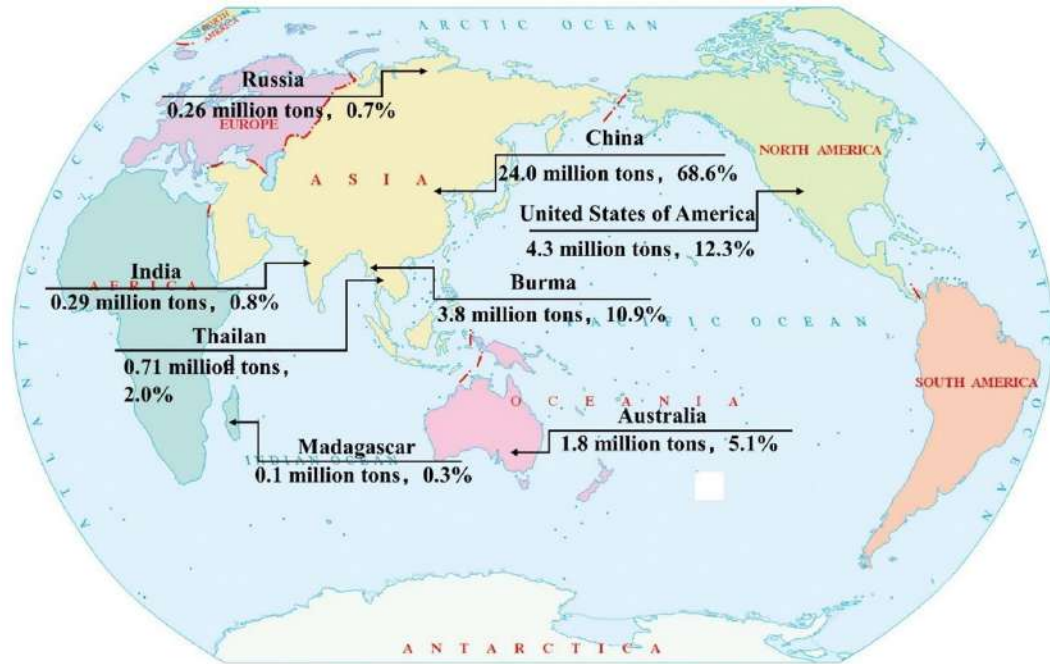
1.5. Tổng quan về muối của kim loại đất hiếm

Bên cạnh việc nghiên cứu các chất ức chế có nguồn gốc tự nhiên, một hướng nghiên cứu khác cũng nhận được nhiều sự quan tâm là sử dụng muối kim loại đất hiếm làm chất ức chế ăn mòn cho thép mềm trong môi trường chứa CO_2 . Các ion kim loại đất hiếm có khả năng tham gia vào quá trình tạo màng bảo vệ trên bề mặt kim loại thông qua cơ chế kết tủa hoặc hình thành lớp oxide/hydroxide ít tan. So với các chất ức chế hữu cơ, muối kim loại đất hiếm không kết tủa trong điều kiện CO_2 và chỉ hình thành lớp oxide/hydroxide khi cathode được hoạt hoá và tạo ion OH^- ở tiệm cận lớp điện tích kép Helmholtz ở giao diện điện cực. Điều này khiến chúng trở thành một lựa chọn tiềm năng trong các hệ thống công nghiệp như đường ống dầu khí – nơi ăn mòn CO_2 diễn ra phổ biến. Do đó, việc nghiên cứu song song chất ức chế nguồn gốc tự nhiên như chiết xuất trà không và các muối kim loại đất hiếm không chỉ giúp so sánh hiệu quả bảo vệ mà còn mở ra khả năng kết hợp hoặc tối ưu hóa hệ ức chế, hướng tới giải pháp chống ăn mòn CO_2 vừa hiệu quả, vừa bền vững và thân thiện với môi trường.

1.5.1. Giới thiệu chung

Các nguyên tố đất hiếm, viết tắt là REE, bao gồm 2 nguyên tố nhóm IIIB: scandium (Sc, Z = 21), yttrium (Y, Z = 39) và 15 nguyên tố nhóm lanthanide trong bảng hệ thống tuần hoàn, từ lanthanum (La, Z = 57) đến lutetium (Lu, Z = 71). Do khả năng phản ứng mạnh, các nguyên tố đất hiếm rất khó tinh chế thành kim loại nguyên chất mà chỉ được được phân lập dưới dạng oxide từ các khoáng vật hiếm. Trái với tên gọi, hầu hết nguyên tố đất hiếm không thực sự hiếm trong tự nhiên. Cerium (Ce, Z = 58), nguyên tố đất hiếm phổ biến nhất, có trữ lượng trong vỏ Trái Đất lớn hơn đồng hoặc chì. Nhiều nguyên tố đất hiếm phổ biến hơn thiếc và molybden và tất cả đều phổ biến hơn bạc hoặc thủy ngân. Những nguyên tố đất hiếm có số nguyên tử lẫn thường phong phú gấp 2 đến 7 lần so với các nguyên tố lân cận có số nguyên tử lẻ [88]. Các nguyên tố kim loại đất hiếm phân bố khá đa dạng trên thế giới. Theo Cục Khảo sát Địa chất Hoa Kỳ vào năm 2009 thì trên toàn thế giới có khoảng 99 triệu tấn trữ lượng đất hiếm. Trong đó, trữ lượng đất hiếm ở Trung Quốc lớn nhất với 36%, tiếp theo là Cộng đồng các quốc gia độc lập thuộc Liên Xô cũ với khoảng 19% và thứ ba là Hoa Kỳ với 13% [89]. Đến năm 2023, trữ lượng đất hiếm của thế giới sẽ đạt 110 triệu tấn, trong đó trữ lượng đất hiếm của Trung Quốc chiếm

nhieu nhất (44 triệu tấn) [90]. Quặng Bastnaesite, monazit, quặng hỗn hợp, khoáng chất đất hiếm hấp phụ ion, yttrium phosphorite,... là những nguồn phổ biến của khoáng chất đất hiếm. Trong đó, các khoáng chất phổ biến nhất là quặng hỗn hợp, quặng bastnaesite và monazit là những quặng khoáng chất đất hiếm nhẹ, quặng yttriphosphorit và quặng đất hiếm hấp phụ ion là những khoáng chất đất hiếm nặng có tỷ lệ thu hồi tương đối cao [90]. Đến năm 2023, khai thác đất hiếm toàn cầu sẽ đạt 350.000 tấn, trong đó khai thác đất hiếm của Trung Quốc sẽ là lớn nhất, chiếm 68,6% [90].



Hình 1.7. Hình ảnh sản lượng đất hiếm trên thế giới vào năm 2023 [90].

Việt Nam là một trong những quốc gia sở hữu tài nguyên đất hiếm trên thế giới. Nhờ các công trình nghiên cứu và thăm dò được tiến hành từ năm 1958, nhiều mỏ đất hiếm đã được phát hiện ở Nậm Xe Bắc, Nậm Xe Nam, Đông Pao (Lai Châu), Mường Hum (Lào Cai) và Yên Phụ (Yên Bái). Ở vùng đất liền và ven biển, các quặng đất hiếm phân bố ở thềm sông suối, như các mỏ đất hiếm ở vùng Bù Kháng Bắc (Nghệ An). Trong khu vực này, các mỏ nhỏ nằm ở Pom Lau – Bản Tầm, Châu Bình và Bản Gió, với hàm lượng quặng monazit chiếm $0,15 \div 4,80 \text{ kg/m}^3$. Ở vùng ven biển, nhiều mỏ quặng có chứa khoáng vật đất hiếm như quặng monazite, xenotime với hàm lượng từ $0,45 \div 4,8 \text{ kg/m}^3$, như mỏ Kỳ Ninh, Kỳ Khang, Cẩm Hòa, Cẩm Thượng (Hà Tĩnh), Kẽ Sung (Huế), Cát Khánh (Bình Định), Hàm Tân (Bình Thuận), ... Mặc dù tiềm năng hàm lượng đất hiếm của Việt Nam rất lớn, nhưng hoạt động khai thác đất hiếm ở nước ta hầu như còn

ở quy mô nhỏ, công nghệ chế biến vẫn còn lạc hậu và phương pháp khai thác chủ yếu là thủ công. Do đó, việc thất thoát tài nguyên lớn (lên đến 60%) và nhược điểm là công suất thấp, không có khả năng tách hoàn toàn nguyên tố đất hiếm. Mỗi năm, Việt Nam chỉ khai thác được vài chục tấn quặng bastnaesite từ mỏ Dong Pao vài nghìn tấn quặng monazit hàm lượng 35-45% oxide đất hiếm từ các mỏ sa khoáng ven biển miền Trung. Mỏ đất hiếm Dong Pao, huyện Tam Đường (Lai Châu) là mỏ đất hiếm lớn nhất Việt Nam hiện nay, với tổng diện tích hơn 11 km², trữ lượng hơn 5 triệu tấn oxide. Dự án mỏ Dong Pao là loại hình khai thác lộ thiên, sử dụng chuỗi khai thác, chế biến khoáng sản và thủy luyện để xử lý công suất 1.088.000 tấn quặng khai thác trong tương lai [91].

Muối kim loại đất hiếm, đặc biệt là những muối lanthanide (La đến Lu), được đặc trưng bởi cấu hình electron 4f, mang lại một loạt các tính chất lý hóa đặc trưng. Các muối này chiếm ưu thế bởi trạng thái oxy hóa +III và thường biểu hiện dưới dạng ion Ln³⁺. Màu của muối đất hiếm Ln³⁺ biến đổi tùy thuộc vào cấu hình electron 4f. Những electron có cấu hình 4f⁰, 4f¹, 4f⁷ và 4f¹⁴ đều không có màu và các cấu hình 4f khác thì có màu đặc trưng, ví dụ, praseodymium (4f²) có màu xanh lục, neodymium (4f³) có màu đỏ nhạt và europium (4f⁶) có màu hồng nhạt. Màu sắc của ion Ln³⁺ sinh ra do sự chuyển dời electron f-f và màu sắc này thường không phụ thuộc vào phối tử bên ngoài do hiệu ứng chắn của phân lớp 5s²5p⁶. Thêm nữa, các ion Ln³⁺ còn được phân loại là acid Lewis cứng, thể hiện ái lực mạnh đối với các phối tử cho oxy như nhóm hydroxide, phosphate và carboxylate. Ngoài ra, các ion Ln³⁺ có thể tham gia ức chế ăn mòn thép carbon trong môi trường chloride-CO₂ thông qua quá trình thủy phân và hình thành các sản phẩm hydroxide/oxide ít tan trên bề mặt kim loại. Do có độ tan thấp, các sản phẩm này có thể lắng đọng trên bề mặt và kết hợp với các sản phẩm ăn mòn của sắt để hình thành lớp màng bảo vệ, từ đó hạn chế sự tiếp xúc của thép với các tác nhân ăn mòn. Vì vậy, hiệu quả của ion đất hiếm cũng phụ thuộc đáng kể vào tính tan của muối ban đầu, khả năng thủy phân, tích số tan của các sản phẩm hình thành và điều kiện pH cục bộ tại bề mặt thép.

1.5.2. Tính chất và ứng dụng

Các nguyên tố đất hiếm có những tính chất vật lý và hóa học đặc biệt, tạo nền tảng cho ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Trạng thái oxy hóa +3 là số oxy hóa phổ biến nhất của các muối kim loại đất hiếm, do việc mất hai electron 6s hoặc một electron 5d hay 4f. Trạng thái oxy hóa này mang lại mật độ điện tích dương cao và bán kính ion lớn.

Do đó, các ion Ln^{3+} được coi là acid Lewis cứng. Các muối này có xu hướng thủy phân trong dung dịch, đặc biệt là ở độ pH gần trung tính hoặc kiềm, dẫn đến sự hình thành các hydroxide không hòa tan ($\text{Ln}(\text{OH})_3$), có thể chuyển đổi thành muối kiềm hoặc oxide.

Các hợp chất đất hiếm được sử dụng nhiều trong một số lĩnh vực như luyện kim, hóa dầu, thủy tinh, gốm sứ, vật liệu từ tính, vật liệu quang học, vật liệu lưu trữ hydrogen, nông nghiệp và dệt may. Sự góp mặt của nguyên tố đất hiếm giúp tạo thành hợp kim hiệu suất cao với nhôm, magnesium và nhiều kim loại khác, được sử dụng trong nhiều lĩnh vực, như xây dựng, quân sự và hàng không vũ trụ. Trong lĩnh vực hóa dầu, các hợp chất đất hiếm thường được sử dụng làm chất xúc tác để điều chế quá trình cracking dầu mỏ và lọc khí thải ô tô. Tuổi thọ của chất xúc tác cracking dầu mỏ có bổ sung các nguyên tố đất hiếm có thể tăng hơn hai lần. Các ứng dụng phổ biến khác của đất hiếm trong lĩnh vực chế tạo thủy tinh và gốm sứ (như thủy tinh đặc biệt, gốm sứ chức năng,...), sản xuất thấu kính của các thiết bị quang học tiên tiến như kính hiển vi và cửa sổ hồng ngoại của tên lửa. Đặc biệt, các nguyên tố đất hiếm cũng có thể được sử dụng làm yếu tố hợp kim, vật liệu mới như vật liệu nam châm vĩnh cửu và vật liệu quang học. Các ứng dụng của nguyên tố đất hiếm trong vật liệu quang học như chế tạo các chất phát quang, vật liệu laser,... góp phần quan trọng trong các thiết bị chiếu sáng, radar và truyền thông [90].

1.5.3. Ứng dụng trong ăn mòn điện hóa của các muối kim loại đất hiếm

Ngoài những ứng dụng trên, các hợp chất nguyên tố đất hiếm cũng được ứng dụng trong lĩnh vực điện hóa. Năm 1984, nhóm nghiên cứu tại phòng thí nghiệm nghiên cứu hàng không đã thử nghiệm tác dụng của muối kim loại đất hiếm như một loại chất ức chế ăn mòn. Công trình của nhóm nghiên cứu này và các kết quả tiếp theo từ các phòng thí nghiệm khác cho thấy các loại muối kim loại đất hiếm (REM) ức chế hiệu quả quá trình ăn mòn của hợp kim nhôm [92], thép mềm [93] và kẽm [94]. Muối REM được coi là một giải pháp thay thế hấp dẫn cho chromate vì độc tính thấp của chúng.

Tác dụng ức chế ăn mòn của muối REM đối với thép mềm lần đầu tiên được nghiên cứu vào năm 1984 bởi Goldie và McCarroU [95]. Kết quả cho thấy với nồng độ 0,001 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ hoặc $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sẽ hiệu quả ức chế ăn mòn lần lượt là 91% và 82%. Ngoài ra, các muối REM còn cho thấy khả năng ức chế ăn mòn cao nhờ khả năng hoạt động như chất ức chế ăn mòn cathode, chủ yếu thông qua quá trình hình thành các hydroxides và/hoặc oxides [96]. Các hợp chất carboxylate của REM đã được nghiên cứu và cho thấy hoạt động như những chất ức chế hiệu quả và thân thiện với môi trường

trong việc chống ăn mòn các vật liệu công nghiệp như thép X70 và thép mềm [97,98]. Hơn nữa, các hợp chất REM chloride có khả năng ức chế ăn mòn cho hợp kim nhôm AA2024-T3 [99]. Trong khi đó, các phức hợp của kim loại đất hiếm còn thể hiện hiệu quả như chất ức chế ăn mòn thông qua lớp phủ epoxy [100]. Một nghiên cứu khác của Xing và cộng sự lưu ý rằng việc bổ sung các nguyên tố đất hiếm thông qua lớp phủ giúp tăng tính ổn định và khả năng chống ăn mòn điện hóa đối với thép không gỉ 304 [101]. Zhang và cộng sự đã chứng minh việc thêm REM vào hợp kim qua phương pháp vi hợp kim giúp cải thiện cấu trúc vi mô và nâng cao tính chất của hợp kim [102]. Những nghiên cứu này cho thấy tiềm năng về khả năng ức chế ăn mòn của các nguyên tố đất hiếm, được áp dụng thông qua nhiều phương pháp khác nhau. Muối REM có thể là chất ức chế hiệu quả và có thể được sử dụng để thay thế nhược điểm của các hợp chất vô cơ đã sử dụng trước đây như các hợp chất gốc arsenic-, arsenate-, chromate-, dichromate- và nitrate- có ảnh hưởng xấu đến môi trường và sức khỏe con người [103]. Chính vì vậy mà các hợp chất đất hiếm đã thu hút sự quan tâm đáng kể từ các nhà nghiên cứu trong lĩnh vực chống ăn mòn.

Đối với nguyên tố cerium (Ce, $Z = 58$), cấu hình electron của nó là $[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$. Do đó trong môi trường dung dịch, hợp chất cerium (III) chloride heptahydrat ($CeCl_3 \cdot 7H_2O$) dễ dàng hòa tan và giải phóng các ion Ce^{3+} . Tuy nhiên, nó cũng có thể đạt hóa trị IV trong phản ứng oxy hóa khử, đạt được cấu hình electron bền của khí hiếm [104]. Do đó, ion của cerium dễ dàng tạo liên kết với các ion âm khác trong môi trường xung quanh, tạo ra các chất bám vào bề mặt kim loại và ức chế hiệu quả ăn mòn trong môi trường khắc nghiệt. Các nghiên cứu trước đây đã cho thấy $CeCl_3$ như một chất ức chế ăn mòn thân thiện với môi trường [105,106]. Trong lĩnh vực ăn mòn, ion Ce^{3+} với các dẫn xuất của nó đã được chứng minh là hoạt động như một chất ức chế hiệu quả đối với nhiều vật liệu khác nhau như nhôm, thép mềm, thép không gỉ, thép carbon, kẽm, ... [107–113].

Muối lanthanum (III) chloride ($LaCl_3$) là một loại bột màu trắng có khả năng hòa tan cao trong dung dịch và phân ly thành ion La^{3+} [114]. Hợp chất này có thể tương tác dễ dàng với bề mặt kim loại tích điện khi ngâm trong môi trường, khiến nó trở thành chất ức chế tiềm năng để chống ăn mòn. Một số nghiên cứu về tác dụng bảo vệ của $LaCl_3$ đối với các kim loại khác nhau trong các môi trường ăn mòn khác nhau với hiệu quả tương đối cao [115–118]. Ngoài ra, các nghiên cứu trước đây cũng sử dụng $LaCl_3$ làm

chất ức chế ăn mòn cho nhiều vật liệu khác như sắt [116], nhôm nguyên chất [117] và hợp kim nhôm AA 2014 [118].

Muối praseodymium (III) chloride (PrCl_3) có dạng bột màu xanh lá cây. Tương tự như muối CeCl_3 và LaCl_3 , hợp chất PrCl_3 có tiềm năng trong việc ức chế ăn mòn kim loại thông qua cơ chế ức chế cathode và hình thành lớp màng bảo vệ không tan. Nghiên cứu của Lopez-Garrity vào năm 2014 đã cho thấy hiệu quả của PrCl_3 trong việc ức chế ăn mòn hợp kim nhôm AA 2024-T3 [119]. Cơ chế ức chế được cho là do sự hình thành lớp màng $\text{Pr}(\text{OH})_3$ không tan trên bề mặt, ngăn cản sự tiếp xúc trực tiếp giữa kim loại và môi trường ăn mòn, dẫn đến giảm mật độ dòng điện và tăng điện thế ăn mòn, giúp cải thiện khả năng chống ăn mòn của hợp kim. Vào năm 2018, Samiee và cộng sự đã nghiên cứu việc tích hợp ion Pr^{3+} vào lớp phủ silan (kết hợp giữa methyl triethoxy silane và tetraethyl orthosilicate) để bảo vệ thép carbon trong môi trường NaCl 3,5% [120]. Kết quả chỉ ra rằng sự hiện diện của Pr^{3+} không chỉ cải thiện khả năng ức chế ăn mòn mà còn tăng cường khả năng tự phục hồi của lớp phủ sau khi bị phá hủy.

Nhằm đánh giá và so sánh các nguyên tố kim loại đất hiếm điển hình có một hoặc nhiều hơn một trạng thái oxide ổn định và bán kính nguyên tử khác nhau, đồng thời số electron và trạng thái cho nhận electron khác nhau lên khả năng ức chế và hiệp trợ ức chế ăn mòn. Muối chloride của kim loại đất hiếm được lựa chọn làm chất ức chế ăn mòn cho thép mềm trong môi trường NaCl và bão hòa khí CO_2 do có các đặc điểm thể hiện phù hợp về mặt hóa học, điện hóa và tính ứng dụng cao. Trong môi trường bão hòa CO_2 có tính acid nhẹ ($\text{pH} \sim 4$) và có mặt ion chloride, các ion kim loại đất hiếm như La^{3+} , Ce^{3+} và Pr^{3+} duy trì độ hòa tan tốt, không tham gia phản ứng oxy hóa-khử gây hại và không tạo pin galvanic với thép. Chúng hoạt động theo cơ chế ức chế thông qua kết tủa chọn lọc hydroxide/oxide tại các vùng cathode có pH tăng cục bộ, từ đó làm suy giảm phản ứng cathode chi phối tốc độ ăn mòn. Đặc biệt, các ion đất hiếm trong quá trình ức chế thông qua việc hình thành lớp màng bảo vệ và có khả năng tự phục hồi lớp bảo vệ sau khi bị phá hủy. Việc sử dụng muối chloride các kim loại đất hiếm còn giúp tránh đưa thêm anion khác vào môi trường NaCl, đơn giản hóa hệ hóa học và thuận lợi cho việc phân tích cơ chế. Ngoài ra, việc lựa chọn các muối LaCl_3 , CeCl_3 và PrCl_3 được thực hiện nhằm xây dựng một hệ nghiên cứu có tính hệ thống và khả năng so sánh rõ ràng. Ba nguyên tố này thuộc nhóm đất hiếm nhẹ, nằm liên tiếp trong dãy lanthanide và cùng tồn tại chủ yếu ở trạng thái oxy hóa hóa trị +3, qua đó cho phép kiểm soát tốt các biến số hóa học nền trong quá trình khảo sát. Sự khác biệt về bán kính ion, cấu hình điện tử và

khả năng oxy hóa cao tạo điều kiện phân tích sâu về ảnh hưởng của các ion kim loại đất hiếm đến cơ chế ức chế ăn mòn. Đồng thời, các nguyên tố La, Ce và Pr là các nguyên tố có hàm lượng tự nhiên cao và giá thành thấp trong nhóm kim loại đất hiếm, đảm bảo tính khả thi cho nghiên cứu và tiềm năng mở rộng. Đặc biệt trong môi trường nghiên cứu chứa ion Cl^- và bão hòa khí CO_2 , các muối $\text{REM}_2(\text{CO}_3)_3$ không kết tủa do nồng độ ion CO_3^{2-} không đủ để kết hợp với các ion REM^{3+} (như thể hiện ở hình 1.3(b)), tức ưu tiên quá trình ở nấc 1 như đã mô tả ở trên. Do đó, các muối kim loại đất hiếm CeCl_3 , LaCl_3 và PrCl_3 là những chất đáp ứng yêu cầu của đề tài và là một trong những chất ức chế tiềm năng cho thép mềm và được lựa chọn làm đối tượng nghiên cứu, nhằm góp phần tăng thêm tính ứng dụng và ý nghĩa khoa học của các muối này trong các lĩnh vực ăn mòn điện hóa. Đặc biệt là đề tài hướng đến mục đích tìm kiếm hệ ức chế ăn mòn do CO_2 với hiệu quả cao và giảm giá thành tổng hợp chất ức chế ăn mòn.

Chương 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Đối tượng nghiên cứu

2.1.1. Thu thập mẫu

Mẫu lá trà 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. Mẫu lá trà được giám định theo mã GD04/2024-TTTV-STHMN. Sau đó mẫu vật được sấy khô và được lưu trữ tại Bảo tàng thực vật Sài Gòn với mã ký quốc tế: SGN quản lý bởi Viện Sinh thái học Miền Nam để có thể đối chiếu về sau.



Hình 2.1. Hình ảnh mẫu trà không được giám định.

Bảng 2.1. Bảng tóm tắt thành phần nguyên tố trong mẫu thép được sử dụng trong thí nghiệm điện hóa.

Mẫu thép	Thành phần nguyên tố					
	Nguyên tố	Hàm lượng (wt.%)	Nguyên tố	Hàm lượng (wt.%)	Nguyên tố	Hàm lượng (wt.%)
AS1020	C	0.16	Ni	< 0.01	Nb	< 0.01
	Mn	0.73	Cr	0.03	Ti	< 0.01
	Si	0.21	Mo	< 0.01	Al	< 0.05
	S	0.01	Cu	< 0.01	B	< 0.05
	P	0.02	V	0.01	Fe	>98.68

Mẫu thép mềm AS1020 được sử dụng trong nghiên cứu này được xác định bằng phương pháp quang phổ phát xạ (OES) tại Đại học Deakin - Úc. Thành phần các nguyên tố được trình bày trong Bảng 2.1.

2.1.2. Hóa chất và vật liệu

Bảng 2.2. Bảng danh sách các hóa chất và vật liệu sử dụng trong nghiên cứu.

STT	Tên hoá chất, vật liệu	Mục đích
<i>Phân lập hợp chất tự nhiên</i>		
1	<i>n</i> -hexane, dichloroethan, ethyl acetate, acetone, methanol và ethanol 96% (Trung Quốc và Việt Nam).	Dung môi pha động trong quá trình sắc ký cột.
2	Methanol 99,9% (Fisher) và nước (Fisher).	Dung môi HPLC.
3	5% vanillin và acid sulfuric 10% trong ethanol.	Thuốc thử hiện hình sắc ký bản mỏng.
4	Silica gel pha thường, kích cỡ hạt 0,04 - 0,06 mm (240 - 430 mesh) Merck.	Sắc ký cột.
5	Sắc ký bản mỏng tráng sẵn (TLC) và Alufolien F254 (Merck).	Theo dõi quá trình sắc ký cột.
6	Formic acid, acetonitrile.	Dung môi phân tích LC-QToF-MS.
7	Galic acid, thuốc thử Folin-ciocalteu, Na ₂ CO ₃ .	Dung môi định lượng tổng polyphenol.
<i>Thí nghiệm điện hóa và phân tích bề mặt</i>		
1	Mẫu thép carbon được gia công bằng phương pháp cắt CNC, kích thước tiêu chuẩn ASTM G5.	Điện cực làm việc trong thí nghiệm điện hóa.
2	Giấy mài có độ nhám 120, 600, 1200 và 2000 grit.	Xử lý bề mặt điện cực làm việc.
3	Epoxy hai thành phần: resin A và chất đóng rắn B (EpoFix) pha theo tỉ lệ (3A:1B).	Đúc ngụy điện cực thép.
4	Ethanol công nghiệp 98%	Làm sạch bề mặt điện cực trước

STT	Tên hoá chất, vật liệu	Mục đích
	Nước cất 1 lần	khi tiến hành thí nghiệm điện hóa; Dung môi của dung dịch điện ly; Dung môi chiết xuất cao nước.
5	Các muối kim loại đất hiếm: CeCl ₃ , LaCl ₃ , PrCl ₃ (Merck., độ tinh khiết > 98%)	Chất ức chế ăn mòn điện hóa.
6	Sodium chloride (Merk) Khí CO ₂ với độ tinh khiết 99,9999%.	Chất tan có trong dung dịch điện ly, đóng vai trò là môi trường ăn mòn.

2.1.3. Thiết bị và dụng cụ nghiên cứu

Bảng 2.3. Bảng danh sách các thiết bị và dụng cụ sử dụng trong nghiên cứu.

STT	Tên thiết bị/Model, hãng sản xuất	Mục đích
<i>Phân lập hợp chất tự nhiên</i>		
1	- Erlen, ống nghiệm, pipet pasteur, hũ bi 25 mL, bình cô quay (500 mL), cốc thủy tinh (250, 500, 1000 mL), ống đong (10, 50, 100 mL), cột sắc ký, ống vi quản (Kapillaren) dùng cho sắc ký bản mỏng, kẹp gấp bản mỏng, giấy lọc Advantec (Nhật Bản), đầu lọc HPLC 0,2 µm; - Bếp điện từ.	- Dụng cụ trích ly và phân lập hợp chất thiên nhiên; - Hiện hình vết ở TLC.
2	Cô quay chân không ở áp suất thấp Heidolph Hei-VAP Precision (Heildolph - Germany).	Cô đặc dịch chiết.
3	Máy nấu cao.	Chiết xuất cao chiết.
4	Máy cộng hưởng từ hạt nhân (Bruker avance) - tần số 400 MHz đối với phổ ¹ H-NMR và 100 MHz đối với phổ ¹³ C-NMR, Hà Nội.	Phổ nghiệm đơn chất phân lập.
5	Máy sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) (Shimadzu) tại phòng thí nghiệm Vật liệu và Linh kiện Tương lai - Đại học Duy Tân.	Tinh chế hợp chất và định lượng thành phần % đơn chất trong cao.
6	Máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Bruker Alpha II Fourier (ATR-FTIR) tại phòng thí nghiệm Vật liệu và	Xác định thành phần hóa học của mẫu và

STT	Tên thiết bị/Model, hãng sản xuất	Mục đích
	Linh kiện Tương lai - Đại học Duy Tân.	hợp chất.
7	Máy đo quang phổ phát xạ nguyên tử (OES), Đại học Deakin – Úc.	Phân tích thành phần thép.
8	Tủ sấy (Mermmert), tủ lạnh.	Bảo quản mẫu và cao phân đoạn.
9	Máy quang phổ UV-Vis.	Đo độ hấp phụ ánh sáng của mẫu cao để xác định tổng hàm lượng polyphenol.
<i>Thí nghiệm điện hóa và phân tích bề mặt</i>		
1	Máy AFM (Agilent technologies AFM 5500), Trung tâm Nghiên cứu triển khai khu Công nghệ cao.	Phân tích bề mặt thép.
2	Kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi S-4800), Trung tâm Nghiên cứu triển khai khu Công nghệ cao.	Phân tích bề mặt thép.
3	Quang phổ điện tử tia X (XPS) được thực hiện trên máy Kratos Nova tại Đại học Namur - Bỉ.	Phân tích thành phần bề mặt thép.
4	Hệ thống điện hóa VSP (Biologic Scientific Instruments) với ba điện cực (WE, RE, CE), phòng thí nghiệm FM&D - ĐH Duy Tân: - Điện cực làm việc (WE): Điện cực thép đúc epoxy, kích thước bề mặt theo tiêu chuẩn ASTM G5; - Điện cực tham chiếu (RE): Điện cực Ag/AgCl bão hòa KCl; - Điện cực đối (CE) bằng titanium phủ bạch kim dạng lưới.	Phân tích điện hóa.

2.2. Phương pháp phân tích

2.2.1. Điều chế cao tổng

Mẫu lá trà không tươi được thu hái, loại bỏ bớt các lá già và lá sâu bệnh, sau đó loại bỏ bớt bụi bẩn cũng như các tạp chất bám trên bề mặt lá bằng nước sạch 2-3 lần và tráng lại bằng nước cất. Sau đó, lá được phơi trong điều kiện thoáng mát và tránh ánh nắng trực tiếp cho đến khi khô hoàn toàn, rồi xé thành các mảnh nhỏ nhằm tăng diện tích tiếp xúc

với dung môi trong quá trình nấu cao. Tiếp đó toàn bộ những mẫu lá khô này được ngâm trong nước cất với tỉ lệ thích hợp, đun nóng và khuấy liên tục trong 3 giờ ở 65 °C. Sau khi kết thúc quá trình nấu cao, dịch chiết được lọc qua vải màn nhằm loại bỏ hoàn toàn bã cặn. Tiếp đó phần dịch lọc này được làm bay hơi trên nồi cách thủy đến khi thu được hỗn hợp bán rắn. Sau đó mỗi giờ, trích 1 g hỗn hợp bán rắn này phủ mỏng trên đĩa peptri rồi nung ở nhiệt độ 120 °C trong 20 phút, độ ẩm tương đối của mẫu được xác định theo công thức (2.1):

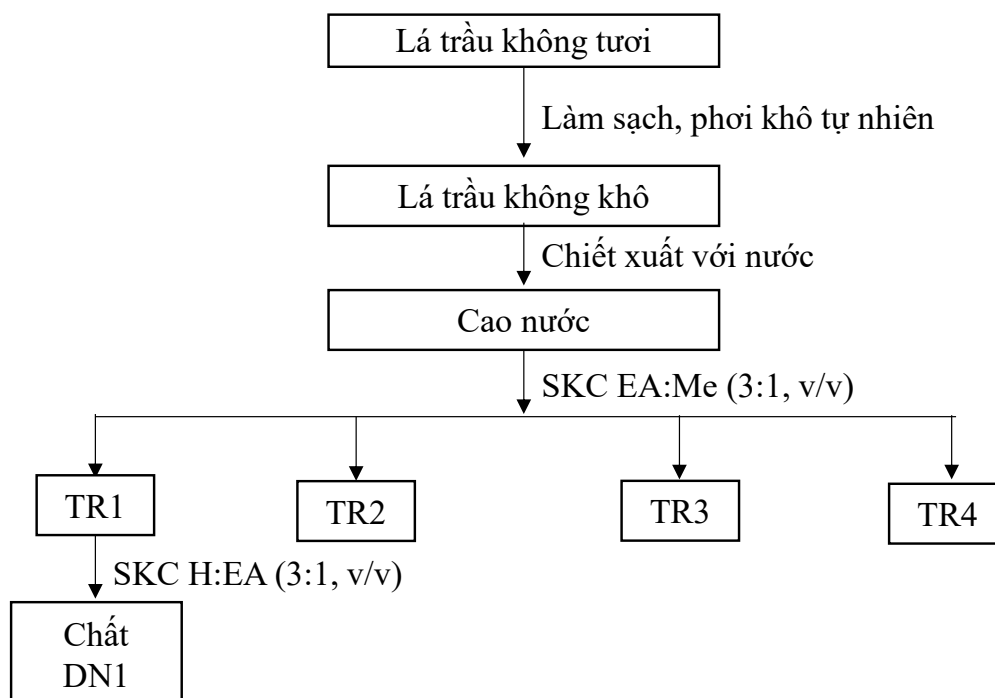
$$\text{Độ ẩm tương đối (\%)} = \left(1 - \frac{m}{m_0}\right) \times 100\% \quad (2.1)$$

Trong đó: $m_0 = 1$ (g) là khối lượng ban đầu của mẫu

m (g) là khối lượng sau khi nung của mẫu.

Lặp lại quy trình nhiều lần sau mỗi giờ đến khi độ ẩm tương đối không đổi ở 13,8% thì thu được chiết xuất cao nước lá trà (cao phân cực lá trà không). Cao chiết này được đựng trong hũ thủy tinh sạch, bọc kín và lưu trữ ở nhiệt độ 4 °C trong tủ lạnh để bảo quản và chuẩn bị cho các thí nghiệm.

2.2.2. Quy trình phân lập và xác định cấu trúc hợp chất hydroxychavicol



Hình 2.2. Sơ đồ quy trình phân lập hợp chất hydroxychavicol.

Sau quá trình nấu và sấy, cao chiết lá trà không thu được có độ ẩm 13,8% và bảo quản ở nhiệt độ 4 °C trong tủ lạnh để chuẩn bị cho các thí nghiệm tiếp theo. Trước tiên,

cao chiết được mang ra tiến hành sắc ký và phân lập hợp chất hữu cơ tinh khiết. Chiết xuất nước được tiến hành các phân đoạn nhỏ hơn bằng cách sử dụng sắc ký cột silica gel (CC) với hệ dung môi pha động gồm ethyl acetate:methanol (3:1, v/v). Trong số các phân đoạn này, phân đoạn đầu tiên được chọn để phân lập hợp chất có vết chấm sắc ký bằng mỏng (TLC DC-Alufolien 60 F254 silicagel) lớn nhất trên bảng mỏng bằng cách sử dụng hệ dung môi *n*-hexane:ethyl acetate (3:1, v/v). Kích thước vết tại TLC trên lá tràu không thô định hướng cho hợp chất chính cần được phân lập trên sắc ký cột (CC với kích thước silicagel từ 0,040 ÷ 0,063 mm) với hệ dung môi pha động tương ứng.

Hợp chất cô lập được có dạng dầu, màu nâu đỏ. Sau đó, độ tinh khiết của hợp chất này được xác định bằng kỹ thuật sắc ký lỏng điều chế hiệu năng cao (Prep-HPLC) bằng cách giải ly hợp chất thu được bằng hệ dung môi 100% methanol (Fisher) trong bảy phút. Hệ thống HPLC được thiết lập với cột Shim-pack GIS C18 (50 mm × 10 mm, 10 μm), phát hiện UV ở 254 nm, tốc độ dòng chảy 3,4 mL/phút và nhiệt độ cell ở 40 °C. Trong nghiên cứu này, phân tích sử dụng máy đo sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC của Shimadzu tại Phòng Thí nghiệm Vật liệu và Linh kiện Tương lai, Viện Nghiên cứu Khoa học Cơ bản và Ứng dụng, Đại học Duy Tân.

Cấu trúc hóa học chính xác của hợp chất được xác định dựa vào phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Phổ NMR bao gồm phổ một chiều: phổ proton ¹H-NMR, phổ carbon ¹³C-NMR; phổ hai chiều HSQC, HMBC được đo tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam, Hà Nội. Trong đề tài này, cấu trúc hóa học của hợp chất được phân lập được xác định dựa vào phổ ¹H-NMR, ¹³C-NMR, HSQC, HMBC và kết hợp so sánh tài liệu. Trong khi đó, phương pháp FTIR được phân tích bằng máy Alpha-II Bruker hệ phản xạ toàn phần suy biến (ATR-FTIR) tại Phòng Thí nghiệm Vật liệu và Linh kiện Tương lai, Viện Nghiên cứu Khoa học Cơ bản và Ứng dụng, Đại học Duy Tân.

Để xác định phần trăm hàm lượng của hợp chất hydroxychavicol có trong cao tràu không, lấy 1,0 g mẫu cao nước đã khô hòa tan hoàn toàn trong 10 mL (nước + 0,1% acid formic), tiến hành pha loãng với hệ số pha loãng 1000 lần để thu được dung dịch cao nước có nồng độ 1000 ppm. Chuẩn bị hợp chất hydroxylchavicol với các nồng độ 300, 150, 75 ppm, áp dụng công thức pha loãng $C_1V_1=C_2V_2$. Tiến hành chạy HPLC thu được các diện tích peak lần lượt là 566476, 338996, và 182709 (AU). Xây dựng phương trình hồi quy tuyến tính giữa nồng độ-diện tích peak, thu được phương trình $y = 1678,6x + 68969$ ($R^2 = 0,9931$). Tiến hành chạy phân tích HPLC trên mẫu cao thu được diện tích

peak trên cùng thời gian lưu là: 246682 (AU). Thay vào phương trình hồi quy tuyến tính đã xây dựng được nồng độ của hydroxylchavicol là 105,869 ppm. Từ đó hàm lượng phần trăm hydroxylchavicol có trong cao được tính $105,869/1000 \times 100\% = 10,59\%$. Quy trình được lặp lại ba lần để xác định độ lặp lại.

2.3. Phương pháp đánh giá hiệu suất ức chế ăn mòn

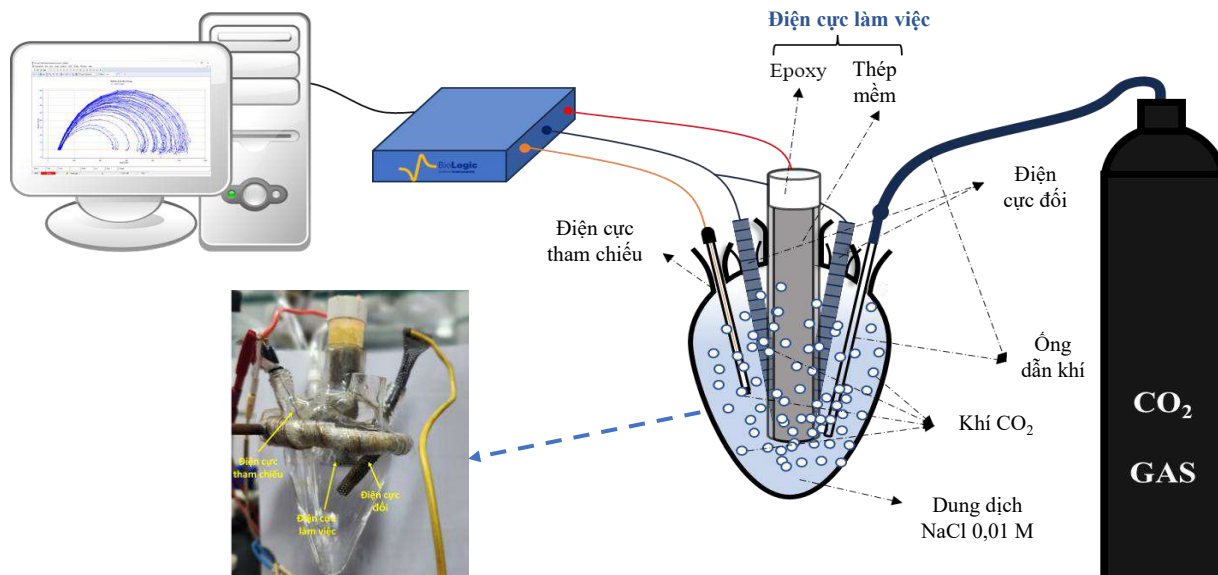
2.3.1. Bố trí thí nghiệm

Tất cả các thí nghiệm điện hoá trong luận án được thực hiện theo chuẩn ASTM G5. Các mẫu phân tích có đường kính 16 mm được gia công từ thanh thép mềm hình trụ và được bao phủ bằng hỗn hợp epoxy và chất làm cứng theo tỷ lệ 3:1, nhằm cố định diện tích tiếp xúc của mẫu trong suốt quá trình phân tích điện hóa. Trước khi tiến hành các thí nghiệm, bề mặt của mẫu thép được mài cơ học bằng giấy nhám silicon carbide với độ nhám từ 120, 600, 1000 đến 2000 để loại bỏ các sản phẩm oxide hay ăn mòn trên bề mặt của mẫu. Sau đó, bề mặt điện cực được làm sạch bằng nước cất, ethanol và sấy khô hoàn toàn để loại bỏ đi các thành phần và dung môi còn dư thừa trên bề mặt. Để tạo ra môi trường ăn mòn cho mục đích nghiên cứu, dung dịch NaCl 0,01 M được sục khí CO₂ (99,999%) với lưu lượng 600 cc/phút một giờ trước khi thí nghiệm để bão hòa khí và được sục liên tục vào dung dịch trong suốt thời gian để đảm bảo điều kiện thí nghiệm luôn bão hòa khí. Dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ đóng vai trò là dung dịch điện ly cũng như dung dịch ăn mòn trong các thí nghiệm điện hóa và phân tích bề mặt.

Để đánh giá toàn diện hiệu quả ức chế ăn mòn cũng như làm rõ cơ chế tác động của các hệ chất khác nhau, nghiên cứu lựa chọn khảo sát bốn nhóm đối tượng gồm: dịch chiết cao lá trà, hợp chất hữu cơ tinh khiết, muối kim loại đất hiếm và hệ hỗn hợp chất hữu cơ tinh khiết với muối kim loại đất hiếm.

Cụ thể, nghiên cứu cũng bổ sung các chất/hệ chất ức chế ăn mòn vào dung dịch điện ly, có thể chia thành bốn nhóm:

- (I) Cao chiết phân cực từ lá trà không ở các nồng độ: 300, 900 và 1800 ppm.
- (II) Hợp chất hydroxylchavicol (DN1) ở các nồng độ: 2, 6 và 12 mM.
- (III) Muối đất hiếm (III) chloride (REMCl₃, REM = Ce, La, Pr) ở các nồng độ 0,0; 0,4; 1,2 và 2,4 mM.
- (IV) Hệ hỗn hợp 12 mM DN1 và 2,4 mM REMCl₃.



Hình 2.3. Sơ đồ bố trí thí nghiệm điện hóa và hệ ba điện cực dùng trong các phương pháp phân tích điện hoá.

Dựa trên thực tế, cao chiết lá trà không đạt bão hoà trong dung dịch ăn mòn khảo sát ở nồng độ ~ 1800 ppm. Do đó, nồng độ này sử dụng cho cả nhóm (I) và (II) (2, 6, 12 mM DN1 tương ứng với các 300, 900 và 1800 ppm - $M_{DN1} = 150,17 \text{ g/mol}$). Ngoài ra, việc lựa chọn tỷ lệ phối trộn 3:1 (về khối lượng của DN1 và muối đất hiếm) giữa hợp chất hữu cơ và muối REMCl_3 0,4; 1,2 và 2,4 mM tương ứng với 100, 300 và 600 ppm. Việc sử dụng tỷ lệ 3:1 này trên nghiên cứu trước đây của PGS. Nguyễn Đăng Nam và các cộng sự [121]. Trong nghiên cứu này, tác giả đã sử dụng muối Pr(4-OHCin)_3 là chất ức chế ăn mòn với cơ chế ức chế khởi đầu do sự phân ly Pr^{3+} và ion $[\text{4-OHCin}]^-$ trong dung dịch điện ly. Tỷ lệ về khối lượng của nguyên tố Pr và phối tử 4-OHCin tương ứng xấp xỉ $\sim 3:1$, gợi ý về một tỷ lệ của một hệ chất ức chế ăn mòn mới. Do đó, dựa trên ý tưởng từ nghiên cứu trước đây, luận án lựa chọn hệ chất ức chế ăn mòn mới với tỷ lệ như nhóm (IV) để khảo sát. Hệ này do phối trộn từ các tinh chất riêng rẽ nên bỏ qua quá trình phân ly, bởi các anion hữu cơ như cinnamate kém bền ở điều kiện pH thấp dẫn tới sự phân ly không hoàn toàn. Đồng thời với tỷ lệ khối lượng 3:1 tương ứng với tỷ lệ mol 5:1 giữa kim loại đất hiếm và phối tử hữu cơ đảm bảo rằng các ion đất hiếm không tạo phức với phối tử hữu cơ mà tập trung vào quá trình giao diện điện cực do nguyên tố đất hiếm thường tạo phức với 6-9 phối tử.

2.3.2. Phương pháp phân tích điện hóa

Tất cả các thí nghiệm điện hóa được thực hiện thông qua hệ ba điện cực (Hình 2.3), gồm điện cực làm việc (WE) là mẫu thép mềm cần khảo sát, điện cực đối (CE) sử dụng

lưới titanium phủ bạch kim và điện cực tham chiếu (RE) là điện cực Ag/AgCl trong dung dịch KCl bão hòa có điện thế không đổi. Ba điện cực này được ngâm trong dung dịch điện ly và kết nối với thiết bị điện hóa VSP (BioLogic, Pháp) tại Phòng Thí nghiệm Vật liệu và Linh kiện Tương lai, Viện Nghiên cứu Khoa học Cơ bản và Ứng dụng, Đại học Duy Tân. Các phương pháp phân tích được áp dụng bao gồm thế mạch hở (OCP), phổ trở kháng điện hóa (EIS) và phân cực thế động (PD). Hệ thống được điều khiển và thu thập dữ liệu thông qua phần mềm EC-Lab.

Trong nghiên cứu này, OCP được ổn định trước một khoảng thời gian (1-2 giờ) trước khi thực hiện các phương pháp điện hóa còn lại. Sau một khoảng thời gian OCP (1-2 giờ), phương pháp EIS được thực hiện bằng cách áp một thế xoay chiều có giá trị bằng E_{OCP} với biên độ (đỉnh – đỉnh) ± 10 mV trong dải tần số được từ 10 kHz đến 10 mHz, với 6 điểm/decade tần số được ghi nhận và kết quả được phân tích bằng phần mềm Zsimpwin với độ phù hợp $\chi^2 < 10^{-3}$. Ở phương pháp EIS, các nhóm (II) và (III) được thực hiện sau mỗi 2 giờ trong suốt 72 giờ ngâm mẫu; các nhóm (I) và (IV) thực hiện EIS sau 1 giờ trong suốt 24 giờ thí nghiệm. Chi tiết các thông số được trình bày ở Hình 2.4(a). Sau 72 giờ OCP (đối với mẫu (II), (III)) hoặc 24 giờ OCP (đối với mẫu (I) và (IV)), thử nghiệm phân cực thế động (PD) được tiến hành trong khoảng điện thế từ -250 mV so với OCP đến 0 mV_{Ag/AgCl} với tốc độ quét là 0,166 mV/giây theo tiêu chuẩn ASTM G5. Chi tiết các thông số được trình bày ở Hình 2.4(b).

Kết quả EIS có thể biểu diễn dưới dạng biểu đồ Nyquist (phần thực và phần ảo của trở kháng) và Bode (trở kháng và hằng số pha vs. tần số) để xây dựng mô hình mạch tương đương. Thông qua mô hình này, các thông số điện hóa như điện trở dung dịch (R_s), điện trở chuyển điện tích (R_{ct}), điện dung lớp kép (C_{dl}), ... có thể được xác định, từ đó đánh giá khả năng chống ăn mòn và cơ chế bảo vệ của vật liệu hoặc lớp phủ một cách chi tiết và toàn diện. Kết quả này cho phép phân tích nhiều quá trình xảy ra đồng thời trong hệ điện hóa, bao gồm: tích điện tại lớp kép điện (double layer layer), phản ứng truyền điện tích (charge transfer reaction) và hiện tượng trao đổi khối lượng hay khuếch tán (mass transport/diffusion).

The image shows two panels of software settings for electrochemical measurements.

(a) EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) settings:

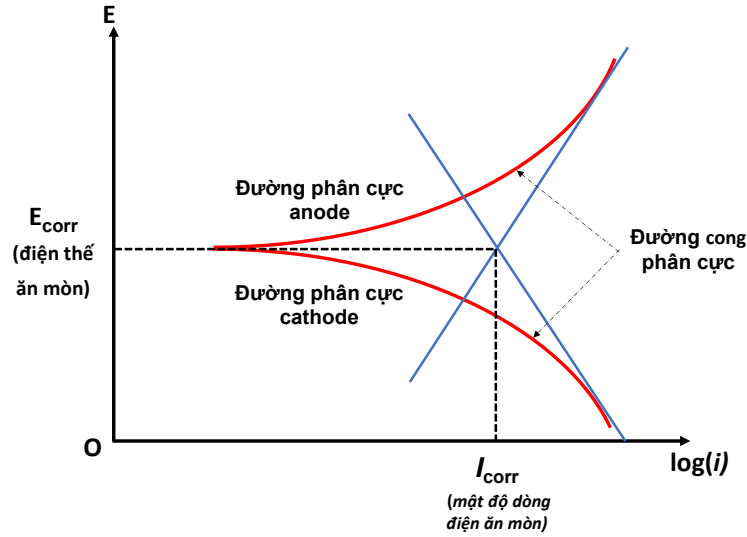
- Set E_{we} to $E = 0.0000$ V vs. E_{oc}
- for $t_E = 0$ h 0 mn 0.000 s
- ☐ Record every $dI = 0.000$ mA or $dt = 0.000$ s
- Scan from $f_i = 10.000$ kHz to $f_f = 10.000$ mHz
- with $N_d = 6$ points per decade in Logarithmic spacing
- sinus amplitude $V_a = 10.0$ mV ($V_{rms} \sim 7.07$ mV)
- wait for $p_w = 0.10$ period before each frequency
- average $N_a = 1$ measure(s) per frequency
- drift correction ☐
- Repeat $n_c = 1$ time(s)
- E Range = $-10V; 10V$ Resolution = $305.18 \mu V$
- I Range = Auto
- Bandwidth = 5 - medium (~ 5mn47s / scan)

(b) PD (Potentiodynamic) settings:

- Mode: ☐ OCV (0) ☐ Potentiostatic (1) ☒ Potentiodynamic (2)
- Scan E_{we} with $dE/dt = 0.166$ mV/s
- from $E_i = -0.250$ V vs. E_{oc} to $E_f = 0.000$ V vs. Ref
- Limits: $I_{max} = \text{pass}$ mA, $I_{min} = \text{pass}$ mA, $|\Delta Q| > \Delta Q_M = 0.000$ mA.h
- Record: ☐ over the last 50 % of the step duration
- average $N = 5$ voltage steps
- E Range = $-10V; 10V$ Resolution = $305.18 \mu V$
- I Range = Auto
- Bandwidth = 5 - medium

Hình 2.4. Hình ảnh các thông số thiết lập của các thí nghiệm điện hóa cho phép đo (a) tổng trở điện hóa (EIS) và (b) phân cực thể động (PD).

Kết quả đo PD được biểu diễn dưới dạng đồ thị mô tả mối quan hệ giữa điện thế (E) và mật độ dòng điện (i), thường ở dạng logarit (log i), như Hình 2.5. Đường cong phân cực thu được từ các dữ liệu này phản ánh đặc điểm điện hóa của hệ khảo sát. Trong biểu đồ Tafel, nhánh anode thể hiện phản ứng oxy hóa, trong khi nhánh cathode thể hiện phản ứng khử. Bằng cách ngoại suy tuyến tính đường cong Tafel trên cả hai nhánh anode và cathode cho phép xác định các thông số quan trọng, bao gồm mật độ dòng điện ăn mòn (i_{corr}) và thế ăn mòn (E_{corr}), từ đó tính toán tốc độ ăn mòn thông qua công thức Faraday. Độ dốc của các nhánh anode và cathode thu được gọi là hệ số Tafel (β_a và β_c), cung cấp thông tin về cơ chế phản ứng và động học điện hóa của hệ. Đặc biệt, kỹ thuật này cho phép phân tích sự thay đổi hành vi ăn mòn khi có sự hiện diện của chất ức chế, từ đó đánh giá hiệu quả bảo vệ của các hợp chất hoặc lớp phủ chống ăn mòn một cách định lượng và toàn diện.



Hình 2.5. Đồ thị Tafel của phép đo PD.

Các giá trị mật độ dòng điện ăn mòn (i_{corr}) thu được từ phép ngoại suy Tafel, để tính hiệu quả ức chế của các chất, bề mặt phủ (θ) và tốc độ ăn mòn (CR) theo Công thức (2.2-2.4):

$$\theta = \frac{\eta}{100} \eta(\%) = \left(1 - \frac{i_{corr}}{i_{o_{corr}}}\right) \times 100 \quad (2.2)$$

$$\theta = \frac{\eta}{100} \quad (2.3)$$

$$CR(\text{mm. yr}^{-1}) = \frac{0.00327 \times i_{corr} \times W_{eq}}{D} \quad (2.4)$$

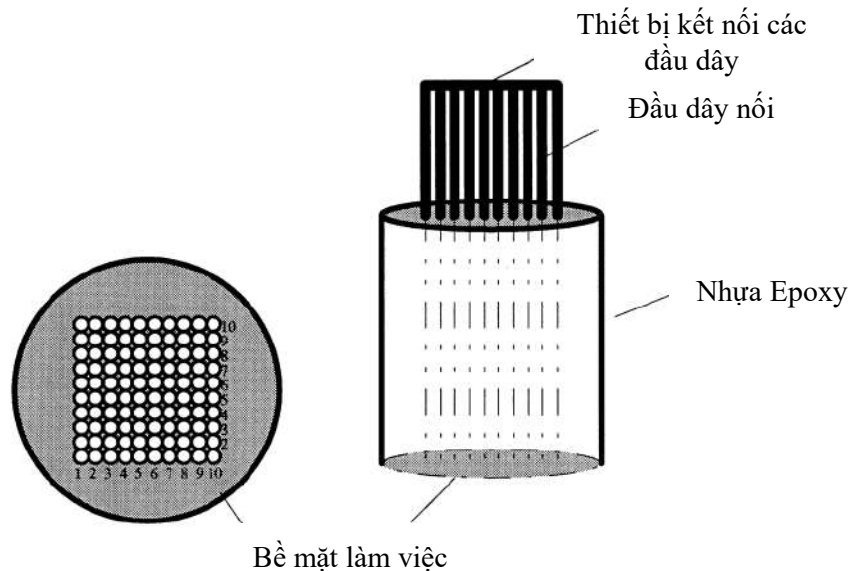
Trong đó, i_{corr} và $i_{o_{corr}}$ (A.cm^{-2}) lần lượt là mật độ dòng điện ăn mòn của mẫu bị ức chế và không bị ức chế;

$W_{eq} = 28,25$ (g) là trọng lượng tương đương của thép;

$D = 7,85$ (g.cm^{-3}) là khối lượng riêng.

Để khắc phục một số khó khăn của các kỹ thuật điện hóa như không thể đo trực tiếp dòng điện galvanic giữa các vùng anode và cathode trên cùng một bề mặt kim loại do các yếu tố thực tế từ môi trường như sự thâm nhập chloride, độ nhám bề mặt, các khuyết tật vi cấu trúc và khả năng tiếp cận oxygen khác nhau dẫn đến sự hình thành các vùng anode và cathode cục bộ trên bề mặt kim loại, một phương pháp nghiên cứu điện hóa đã sử dụng một điện cực nhiều mảnh, cụ thể là đa điện cực (WBE), đã được nghiên cứu và phát triển [122]. WBE được chế tạo từ một bó dây kim loại nhúng trong vật liệu cách điện. Bó dây này được chế tạo từ nhiều cảm biến dây kim loại cách điện, mạ kẽm,

xử lý nhiệt hoặc chịu ứng suất với các đầu cuối của bó dây được kết nối với nhau. Hình dạng bề mặt của WBE mô phỏng hình dạng bề mặt của một phiến gia công thực tế, như Hình 2.6. Mỗi dây trong điện cực WBE là một cảm biến điện hóa riêng lẻ. Điều này cho phép WBE đo các thông số điện hóa từ các khu vực cục bộ của bề mặt điện cực bằng các dây nằm tại các khu vực đó. Một đặc điểm quan trọng khác của WBE là diện tích bề mặt của mỗi dây trong điện cực chum dây nhỏ hơn nhiều so với tổng diện tích điện cực làm việc, do đó, quá trình ăn mòn và điện hóa trên mỗi bề mặt dây có thể được coi là đồng nhất ngay cả khi toàn bộ bề mặt điện cực không đồng nhất về mặt điện hóa.



Hình 2.6. Mô hình điện cực làm việc WBE.

Trong luận án này, điện cực làm việc được thiết kế từ 100 sợi thép mềm (đường kính 1 mm) được đúc bằng nhựa epoxy để đảm bảo tiếp xúc điện tốt và khu vực thử nghiệm được xác định. Các sợi (điện cực) đã thiết kế được ngâm liên tục trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ trong 2 giờ và ghi nhận kết quả về mật độ dòng galvanic của hệ không chứa chất ức chế. Sau đó, các nhóm chất ức chế (II) hoặc (III) được thêm vào dung dịch ở nồng độ thấp duy trì suốt 72 giờ và ghi nhận kết quả.

2.3.3. Phương pháp phân tích bề mặt

Để đánh giá đầy đủ cấu trúc của vật liệu, đặc biệt là thép mềm sau khi tiếp xúc với môi trường ăn mòn trong trường hợp không có và có mặt chất ức chế, việc áp dụng các kỹ thuật phân tích bề mặt hiện đại như hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (SEM/EDS), hiển vi lực nguyên tử (AFM) và phổ quang điện tử tia X (XPS) là cần

thiết. Trong luận án này, hình thái bề mặt của mẫu thép mềm ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ không được bổ sung và bổ sung các chất ức chế sau 24 giờ (đối với nhóm (I) và (IV)) và 72 giờ (đối với nhóm (II) và (III)) được khảo sát bằng SEM/EDS mapping từ thiết bị Hitachi S-4800 và AFM (với diện tích quét $3 \times 3 \mu\text{m}$) được quan sát trên thiết bị đo Agilent technologies AFM 5500 tại Trung tâm Nghiên cứu triển khai khu Công nghệ cao. Đồng thời, để xác định rõ hơn thành phần định tính, trạng thái hóa học và mức oxy hóa của các nguyên tố trong lớp ăn mòn và màng bảo vệ hình thành trên bề mặt thép trong điều kiện không và có chất ức chế sau 24 giờ (đối với nhóm (I) và (IV)) và 72 giờ ngâm (đối với nhóm (II) và (III)), XPS được thực hiện trên thiết bị Kratos Nova tại Đại học Sungkyunkwan - Hàn Quốc và Đại học Namur - Bỉ.

2.3.4. Phân tích thành phần cao

a. Xác định thành phần các hợp chất trong cao bằng phương pháp Sắc ký lỏng - Khối phổ thời gian bay (LC-QToF-MS)

Phân tích sắc ký được thực hiện thông qua hệ thống Acquity UPLC I-class Plus/Xevo G2-XS Q-ToF (Waters Corp., Milford, Hoa Kỳ). Nhiệt độ cột được đặt ở 40 °C, thể tích tiêm là 5 μL và tốc độ dòng là 0,4 mL/phút. Pha động bao gồm nước chứa 0,1% formic acid (A) và acetonitrile chứa 0,1% formic acid (B) (các dung môi, hóa chất sử dụng từ Merck, Đức). Chương trình gradient như sau: 5% B (0-2 phút), 5-40% B (2-10 phút), 40-95% B (10-20 phút), 95% B (20-25 phút), 95-10% B (25-26 phút) và 10% B (26-30 phút).

Phân tích khối phổ được thực hiện bằng phương pháp ion hóa phun điện tử ở chế độ âm (ESI⁻). Thiết bị được vận hành trong dải khối lượng m/z 100-1200 Da. Điện áp mao quản được đặt ở mức 3,0 kV, điện áp hình nón ở mức 40 V, nhiệt độ nguồn ở mức 125 °C và nhiệt độ tách solvat ở mức 350 °C. Lưu lượng khí hình nón và khí tách solvate được duy trì lần lượt ở mức 50 L/h và 650 L/h. Phân mảnh MS/MS được thực hiện với dải năng lượng va chạm từ 10-40 eV [123].

Việc thu thập và xử lý dữ liệu được thực hiện bằng phần mềm MassLynx 4.1 (Waters Corp., Milford, Hoa Kỳ), trong khi việc nhận dạng hợp chất được thực hiện bằng phần mềm UNIFI NPAS kết hợp với nhiều thư viện quang phổ. Việc nhận dạng được hỗ trợ thêm bằng cách tham chiếu chéo với các cơ sở dữ liệu hóa học trực tuyến như ChemSpider, PubMed và MassBank. Các tiêu chí nghiêm ngặt (sai số khối lượng $\leq \pm 5$ ppm, cường độ phản hồi ≥ 1000 lần đếm, RMR ≤ 20 ppm và RMS ≤ 15 ppm) đã được

áp dụng để đảm bảo nhận dạng đáng tin cậy. Ngoài ra, các mảnh ion $[M+H]^+$, thời gian lưu, cơ sở dữ liệu quang phổ khối và tài liệu liên quan đã được sử dụng để xác nhận công thức phân tử và chỉ định cấu trúc.

Trong luận án này, việc phân tích định tính thành phần cao chiết lá trà không bằng LC-QToF-MS được thực hiện tại Trung tâm Công nghệ Sinh học Thành phố Hồ Chí Minh.

b. Xác định hàm lượng tổng polyphenol của cao chiết

Hàm lượng polyphenol của cao chiết lá trà không được thử nghiệm bằng thuốc thử Folin-ciocalteu 20%. Xác định hàm lượng polyphenol tổng (TPC) được thực hiện như sau: Hỗn hợp phản ứng gồm 50 μL mẫu (nồng độ chất chuẩn gallic acid từ 0-250 $\mu\text{g/mL}$; nồng độ mẫu 1000 $\mu\text{g/mL}$), thêm 750 μL nước cất, 50 μL thuốc thử Folin-ciocalteu 20%, ủ ở nhiệt độ phòng 15 phút, thêm tiếp 150 μL Na_2CO_3 7,5%, ủ 15 phút. Đo mật độ quang (OD) bước sóng 756 nm [124].

Xác định hàm lượng TPC theo công thức:

$$\text{TPC} = x \times \frac{V}{m} \times 0.001 \quad (2.4)$$

Trong đó x là nồng độ gallic acid suy ra từ đường chuẩn ($\mu\text{g/mL}$), V là thể tích mẫu (mL), m là khối lượng mẫu (g).

Trong nghiên cứu này, hàm lượng polyphenol tổng của cao chiết lá trà không và kết quả OD (theo chế độ đo điểm) được ghi nhận trên máy UV-Vis hãng Shimadzu được thực hiện tại phòng thí nghiệm FM&D (Đại học Duy Tân).

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

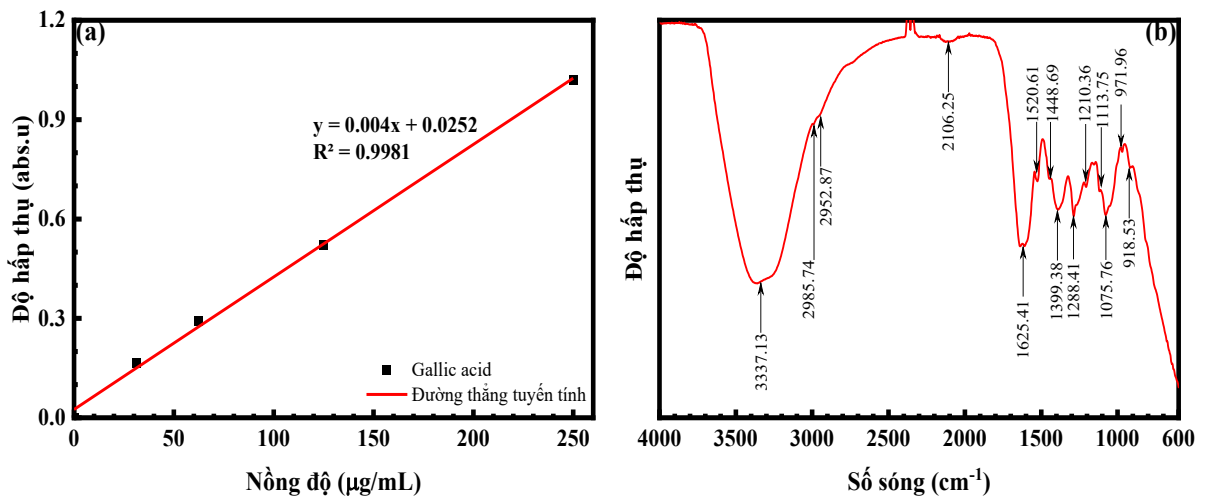
3.1. Phân tích cao chiết từ lá trà không

3.1.1. Phân tích thành phần cao

Định lượng tổng hàm lượng polyphenol (TPC) được thực hiện nhằm đánh giá hàm lượng hợp chất phenolic trong cao chiết. Đây là nhóm chất đóng vai trò quan trọng trong hoạt tính chống ăn mòn của cao chiết. Kết quả đường chuẩn gallic acid cho thấy mối tương quan tuyến tính cao giữa độ hấp thụ và nồng độ chuẩn trong khoảng $0 \div 250 \mu\text{g/mL}$, với phương trình hồi quy $y = 0,004x + 0,0252$ và hệ số xác định $R^2 = 0,9981$ (Hình 3.1(a)). Dựa vào phương trình này, nồng độ tổng polyphenol của cao chiết phân cực lá trà được tính toán theo đương lượng của gallic acid (GAE) theo phương trình (2.4) với hàm lượng polyphenol cao đáng kể ($162,62 \pm 2,02 \text{ mg GAE/g cao}$), phản ánh cao lá trà có hàm lượng hợp chất phenolic cao.

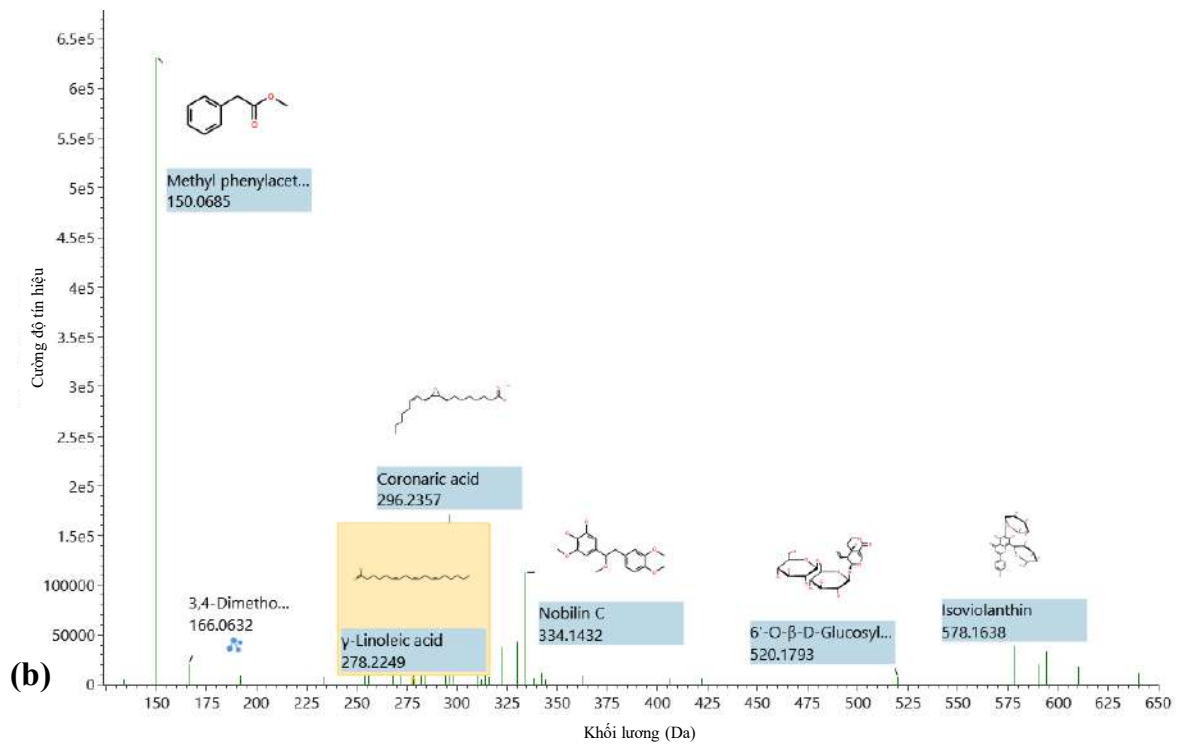
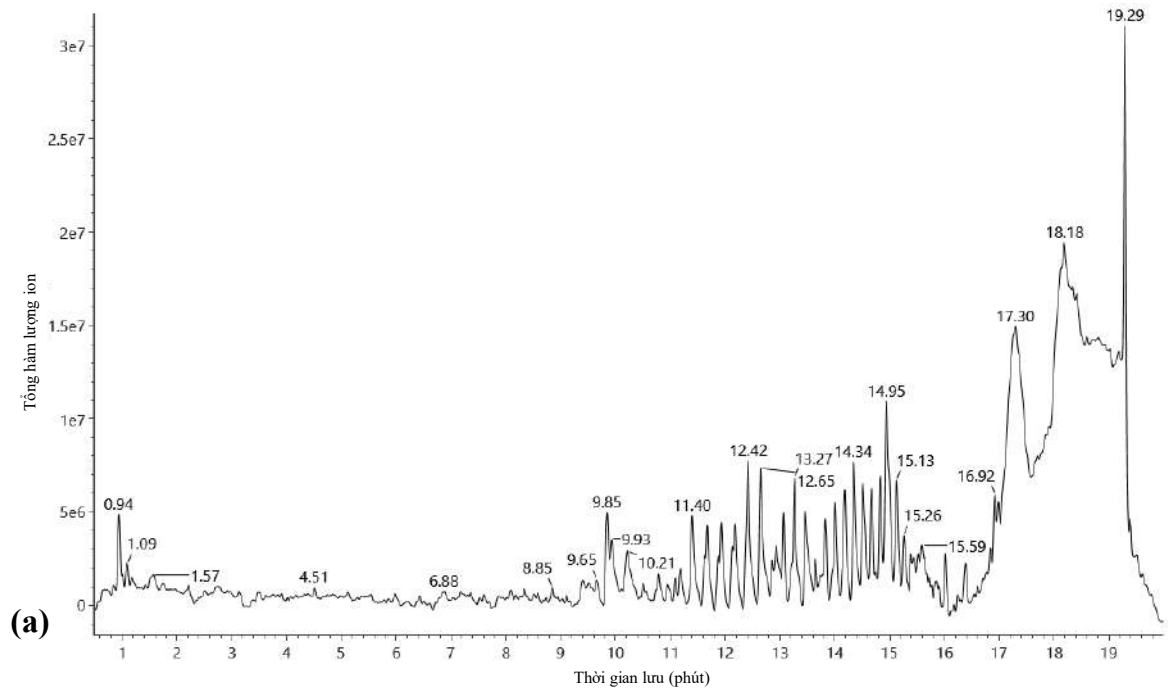
Bên cạnh đó, phổ FT-IR của cao chiết lá trà không được thể hiện ở Hình 3.1(b) cung cấp thông tin về các nhóm chức hóa học, các liên kết hóa học có trong mẫu phân tích bằng cách hiển thị các đỉnh hấp thụ tại các bước sóng hoặc tần số đặc trưng. Đỉnh hấp thụ tại $3337,13 \text{ cm}^{-1}$ có thể là dao động giãn rộng của liên kết O-H hoặc N-H, liên kết này thường có ở trong các hợp chất như alcohol, nước hoặc amine, cho thấy trong cao lá trà không có sự hiện diện của các nhóm hydroxyl hay amine. Đỉnh hấp thụ tại $2985,74$ và $2952,87 \text{ cm}^{-1}$ biểu thị dao động của liên kết C-H trong các nhóm methyl (CH_3) và methylene (CH_2), cho biết mẫu cao có chứa các phân tử aliphatic hữu cơ. Sự hiện diện của các đỉnh này chỉ ra mẫu có thể có cấu trúc alkane hoặc các chuỗi hydrocarbon tương tự. Đặc biệt, tín hiệu đỉnh dao động mạnh tại $1625,41 \text{ cm}^{-1}$ là tín hiệu đặc trưng của nhóm carbonyl (C=O), thường gặp trong các chất aldehyde, ketone, acid carboxylic hoặc ester. Những tín hiệu này cho thấy cao chứa một hoặc nhiều chất hóa học có các nhóm chức. Đỉnh dao động tại $1520,61$; $1448,69$ và $1399,38 \text{ cm}^{-1}$ liên quan đến liên kết đôi C=C hoặc dao động C=N , thường thấy trong các hợp chất có vòng thơm hoặc các liên kết π liên hợp trong hệ thơm, chứng tỏ các hợp chất trong cao chiết có chứa các hợp chất có nhân thơm. Các đỉnh dao động từ $1288,41 \div 1075,76 \text{ cm}^{-1}$ cho thấy sự hiện diện của liên kết C-O hoặc C-N thường gặp trong các phân tử ester, ether hoặc amine. Ngoài ra, các đỉnh ở $971,96$ và $918,53 \text{ cm}^{-1}$ biểu hiện cho dao động ngoài mặt phẳng của $=\text{C-H}$, đặc trưng cho liên kết đôi C=C . Từ những tín hiệu FT-IR trên cho thấy mẫu cao chiết phân cực lá trà có chứa các nhóm hợp chất có liên kết -O-H, -N-H, -

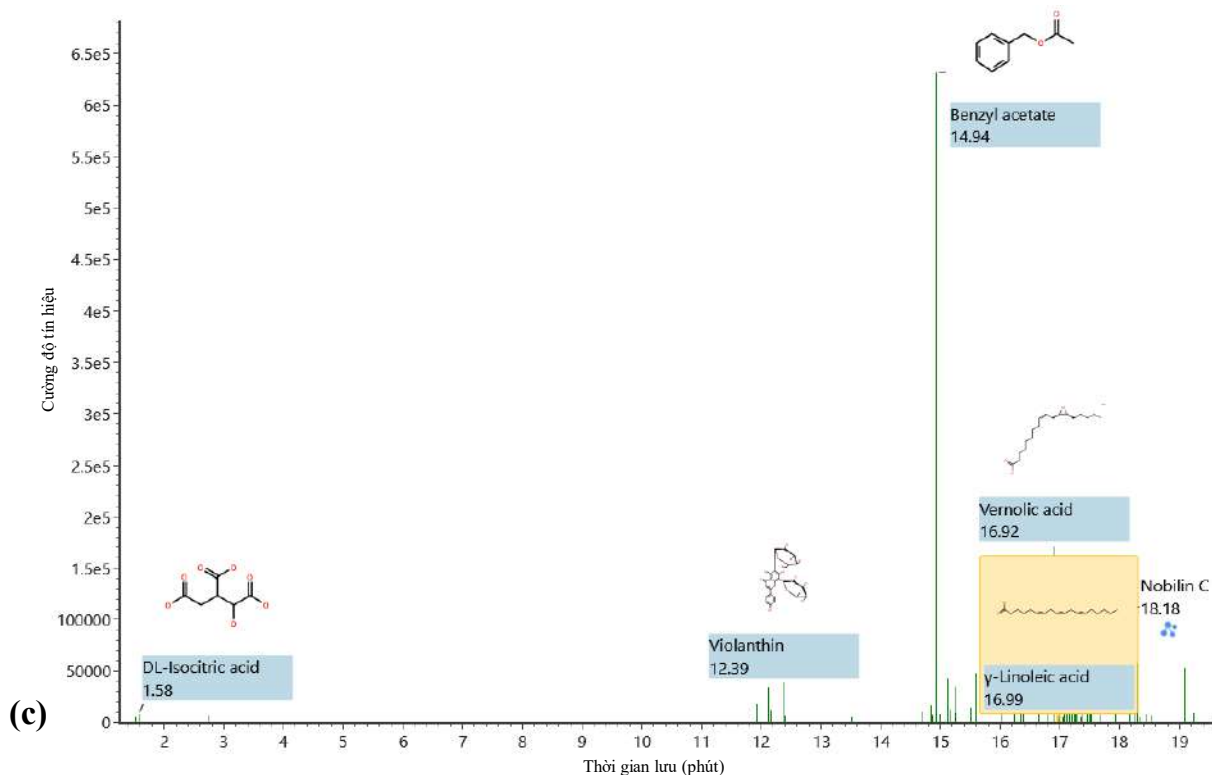
COOH,... Đây là những nhóm chức phân cực và có chứa các dị nguyên tố, cho thấy cao chiết lá trà không là một chất ức chế tiềm năng và có hiệu quả đối với các vật liệu.



Hình 3.1. (a) Kết quả định lượng hàm lượng tổng polyphenol và (b) phổ ATR-FTIR của cao chiết lá trà không.

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. Sự phân bố các hợp chất theo thời gian lưu thể hiện mối tương quan rõ ràng với tính chất hóa lý của chúng, trong đó các acid hữu cơ nhỏ được rửa giải sớm, các flavonoid glycoside tập trung ở vùng thời gian lưu trung bình, trong khi các acid béo và hợp chất kỵ nước thì được rửa giải muộn hơn. Kết quả đo được thể hiện ở dạng sắc ký đồ ion toàn phần (Hình 3.2(a)) cho thấy sự xuất hiện của nhiều đỉnh trong khoảng thời gian lưu từ 0,5 đến 19,5 phút, chứng tỏ mẫu cao phân cực lá trà chứa hỗn hợp các hợp chất. Các tín hiệu mạnh tập trung trong khoảng 12 ÷ 19 phút, cho thấy sự hiện diện của các hợp chất bán phân cực đến kém phân cực. Ngoài ra, sự xuất hiện nhiều đỉnh nhỏ phân bố dày đặc chứng tỏ mẫu chứa nhiều hợp chất có cấu trúc tương đồng. Đặc biệt, đỉnh lớn xuất hiện ở khoảng 19,29 phút, có thể là do nồng độ hợp chất này chiếm tỷ lệ cao, đây có thể là hợp chất kém phân cực do xuất hiện ở giai đoạn cuối, được rửa giải muộn. Thành phần hợp chất trong cao theo khối lượng m/z và theo thời gian lưu được thể hiện trong Hình 3.2(b,c). Một đặc điểm nổi bật của dữ liệu là sự xuất hiện của một số cấu tử chiếm ưu thế với cường độ tín hiệu mạnh, đặc biệt là mũi tín hiệu tại RT 14,94 phút (m/z 149,0612) với tỷ lệ diện tích cao nhất trong tổng số các tín hiệu ghi nhận.





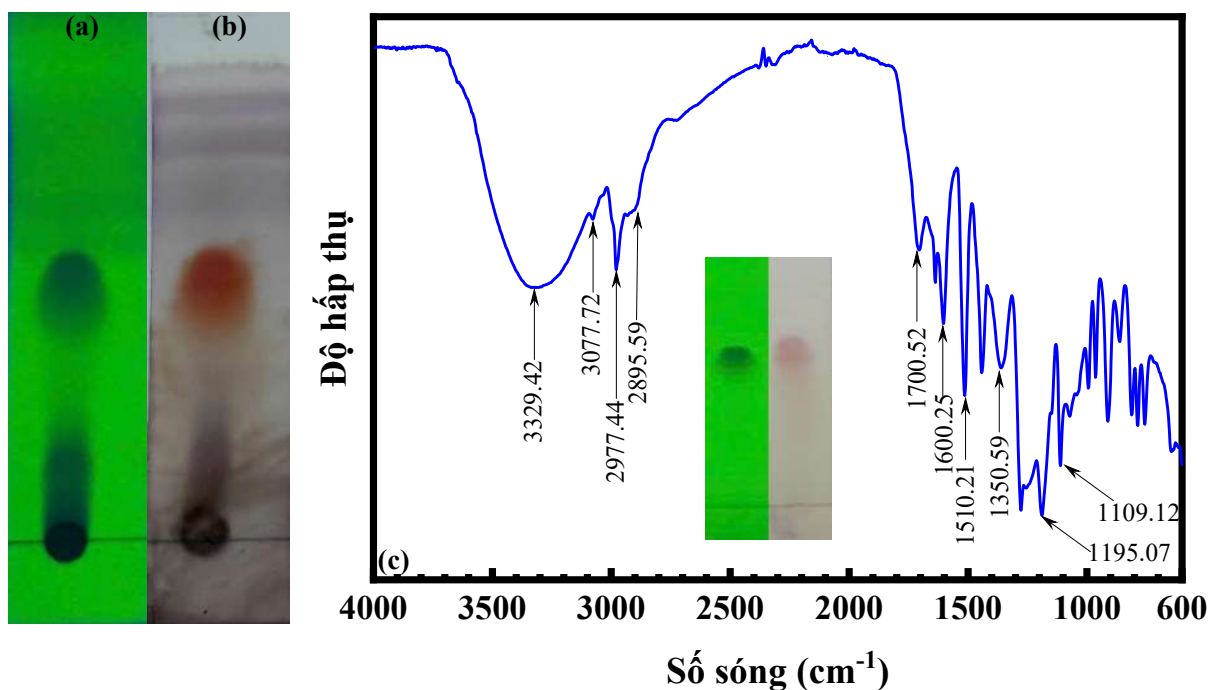
Hình 3.2. (a) Kết quả phân tích LC-QToF-MS của cao chiết lá trà không, (b) thành phần hợp chất của cao theo m/z và (c) thành phần hợp chất của cao theo thời gian.

Mũi tín hiệu này được gợi ý là các hợp chất phenolic có phân tử khối ~150,0685 Da như hydroxychavicol, hydrocinnamic acid hoặc 2-hydroxy-4-methylacetophenone, 4-methoxyacetophenone và một số dẫn xuất methoxy-/hydroxy-styrene (Phụ lục 1), gợi ý đây là hợp chất chính trong cao chiết lá trà không và có thể đóng vai trò quan trọng trong khả năng ức chế ăn mòn của cao chiết này. Tuy nhiên, do sự tồn tại của nhiều cấu trúc đồng phân, việc định danh chỉ dựa trên giá trị m/z là chưa đủ để xác định chính xác cấu trúc của từng hợp chất trong cao chiết. Do đó, dựa trên kết quả phân tích định tính và định lượng sơ bộ, có thể nhận định rằng cao chiết lá trà không chứa hàm lượng đáng kể các hợp chất mang nhóm chức phân cực, chủ yếu thuộc nhóm phenolic. Từ đó, có thể định hướng luận án theo hướng phân lập và xác định cấu trúc chính xác của một hợp chất chính và chiếm tỷ lệ lớn trong cao chiết.

3.1.2. Xác định cấu trúc hóa học của hợp chất hydroxychavicol (DN1)

Dựa trên kết quả LC-QToF-MS, luận án đã xây dựng quy trình phân lập hợp chất chính từ cao chiết lá trà không (như Hình 2.2). Từ phân đoạn TR1, tiến hành sắc ký cột với hệ dung môi *n*-hexane: ethyl acetate (3:1, v/v), thu được hợp chất chính có độ tinh

sạch cao, màu nâu đỏ, kí hiệu là DN1 (như Hình 3.3(a,b)) và đạt điều kiện cần để tiến hành các phép phổ nghiệm để xác định công thức phân tử của hợp chất này.



Hình 3.3. Ảnh TLC xác định hợp chất hydroxychavicol (DN1) trong cao nước lá trà không: (a) Dưới ánh đèn UV bước sóng 254 nm, (b) TLC sau khi hiện hình bằng thuốc thử vanilin trong acid sunfuric và gia nhiệt và (c) phổ FT-IR của hợp chất DN1.

Hợp chất hydroxychavicol có độ tinh khiết cao được phân lập từ cao nước của lá trà không dưới dạng dầu có màu nâu đỏ.

Phổ FT-IR (Hình 3.3(c));

Phổ $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , Hình 3.4);

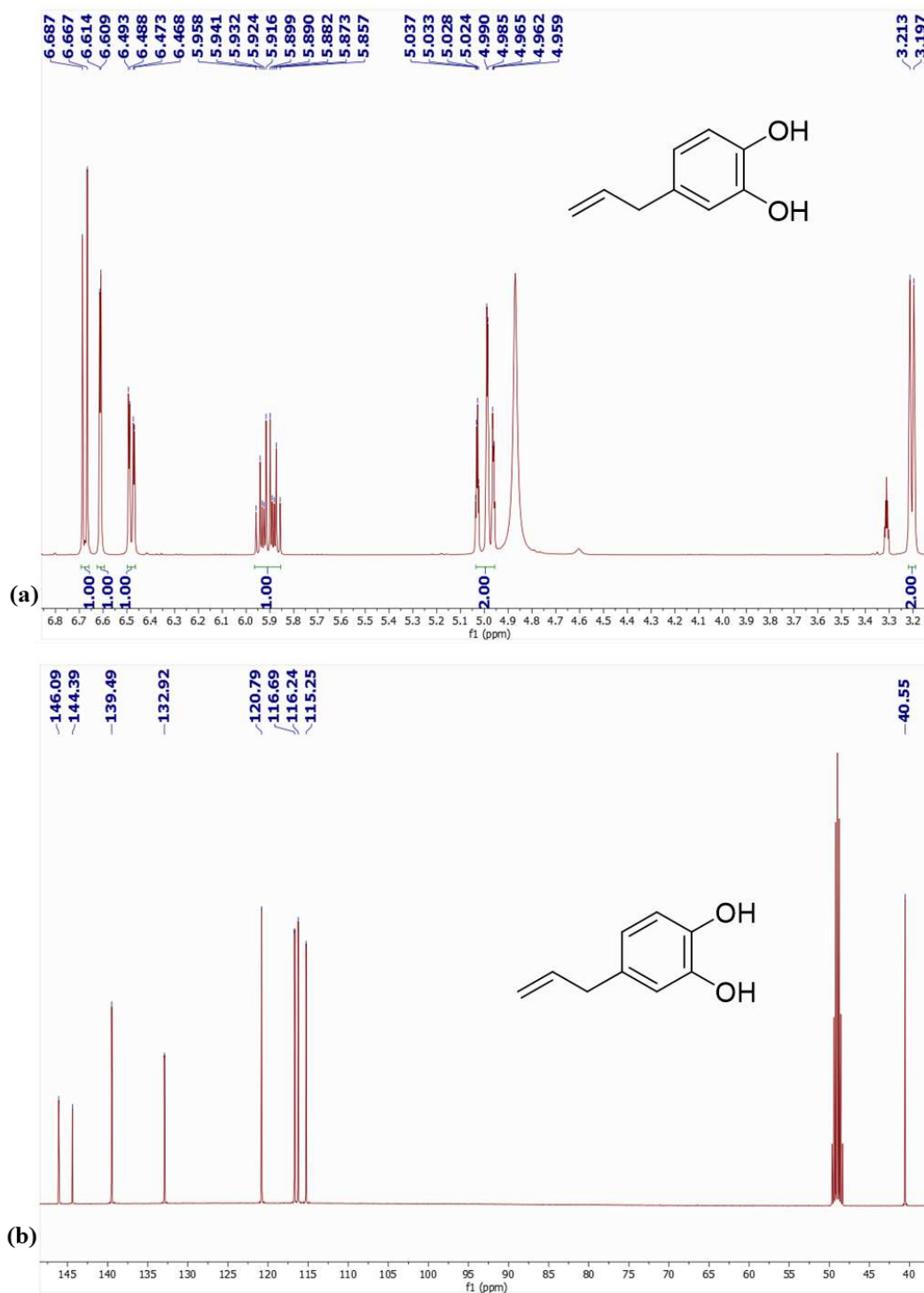
Phổ HSQC, HMBC (CD_3OD , Hình 3.5).

Biện luận cấu trúc

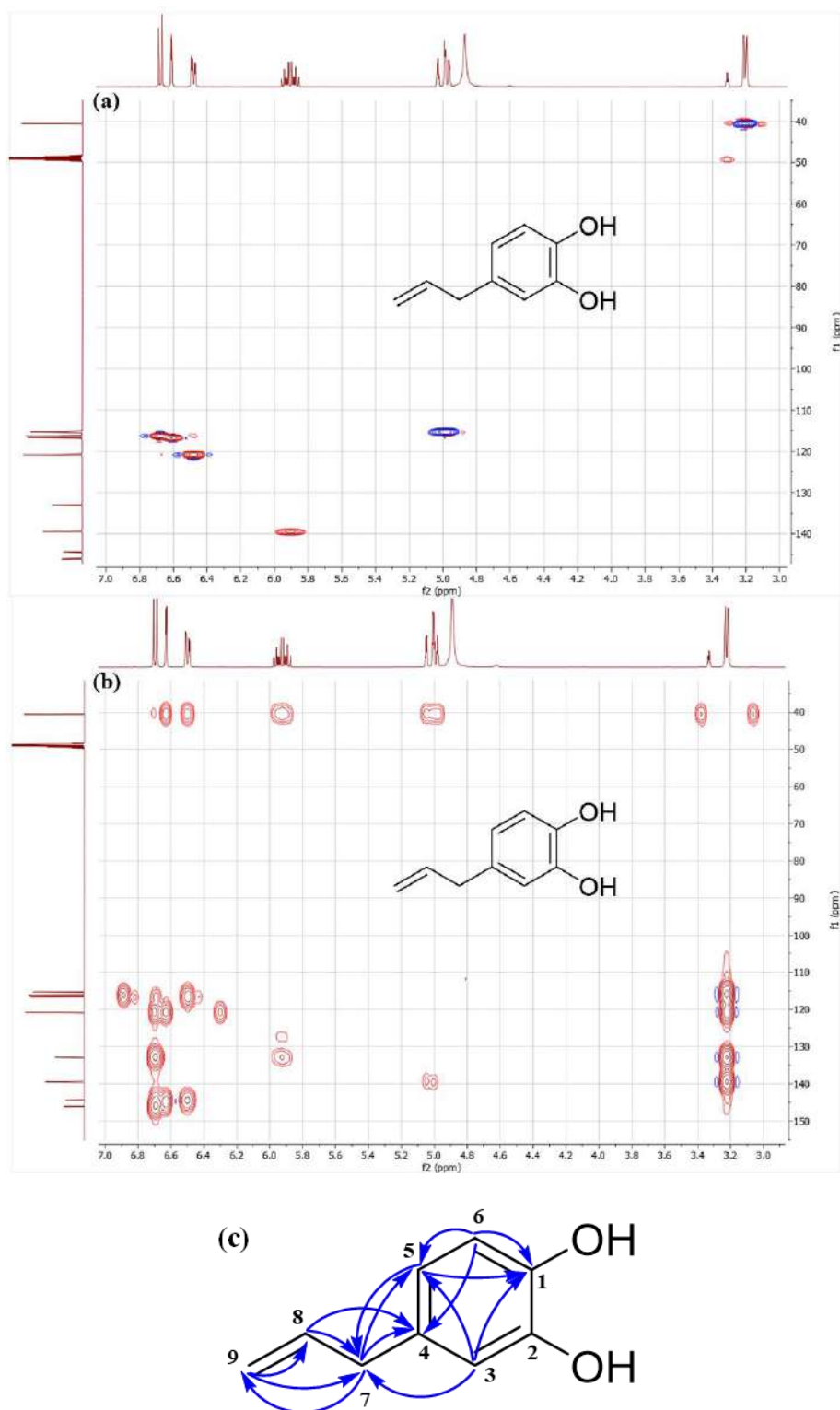
Hợp chất DN1 sau khi cô lập đã được tiến hành đo quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier để xác định các nhóm chức và liên kết hóa học có trong hợp chất dựa trên khả năng hấp thụ bức xạ hồng ngoại của các liên kết. Kết quả đo FT-IR được biểu diễn ở Hình 3.3(c) cho thấy các dải hấp thụ đặc trưng như tín hiệu của nhân thơm, nhóm hydroxyl phenol và mạch nhánh allyl. Cụ thể, dải hấp thụ rộng tại $3329,42\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của các nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$) phenol, có khả năng hình thành liên kết hydrogen nội phân tử. Các dải hấp thụ tại $3077,72$ và $2977,44\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động C-H kéo dẫn của liên kết $=\text{C-H}$ trong mạch nhánh allyl và các liên kết C-H no

(aliphatic) của nhóm methylene ($-\text{CH}_2-$). Dao động tại $2895,59\text{ cm}^{-1}$ là của C-H kéo dẫn trong mạch nhánh. Nhân thơm được xác định qua hai dải hấp thụ mạnh tại $1600,25$ và $1510,21\text{ cm}^{-1}$, biểu hiện dao động kéo dẫn của các liên kết đôi C=C trong vòng benzene. Dải hấp thụ tại $1350,59\text{ cm}^{-1}$ có thể liên quan đến dao động biến dạng của nhóm -OH hoặc C-H trong hệ thơm. Đặc biệt, hai đỉnh hấp phụ tại $1195,07$ và $1109,12\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động kéo dẫn C-O của nhóm hydroxyl phenol.

Phổ $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất DN1 trong Hình 3.4(a) hiển thị tám tín hiệu đặc trưng, bao gồm ba tín hiệu hydroxy thơm có thể được quy kết cho vòng thơm loại ABX ở $6,67$ (1H, d, $J = 8,0\text{ Hz}$), $6,61$ (1H, d, $J = 2,0\text{ Hz}$) và $6,48$ (1H, dd, $J = 8,0; 2,0\text{ Hz}$). Ngoài ra, hai tín hiệu hydroxy phenol được quan sát thấy ở $5,91$ (1H, m), $4,99$ (2H, dd, $J = 17,2; 2,0\text{ Hz}$), cùng với một proton methylene ở $3,20$ (2H, d, $J = 6,0\text{ Hz}$). Đặc biệt, các tín hiệu proton thuộc nhóm hydroxyl phenolic (-OH), là các proton dễ trao đổi với dung môi nên tín hiệu thường rất rộng hoặc không quan sát được trên phổ $^1\text{H-NMR}$. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ trong Hình 3.4(b) kết hợp với phổ HSQC trong Hình 3.5(a) cho thấy sự hiện diện của chín tín hiệu cộng hưởng carbon, bao gồm hai carbon olefin ($\delta\text{C } 139,49$ và $115,25$), một carbon methylene ($\delta\text{C } 40,55$) và sáu carbon nhân thơm ở $\delta\text{C } 146,09; 144,39; 132,92; 120,79; 116,69$ và $116,24$. Sự dịch chuyển hóa học sang trường thấp của hai carbon $144,39$ (C-1) và $146,09$ (C-2) cho thấy các carbon này gắn với nhóm hydroxyl. Hơn nữa, phổ HMBC trong Hình 3.5(b) cho thấy mối tương quan giữa proton methylene H-7 ($\delta\text{H } 3,20$) với các carbon C-8 ($\delta\text{C } 139,49$), C-9 ($\delta\text{C } 115,25$), C-4 ($\delta\text{C } 132,92$), C-5 ($\delta\text{C } 120,79$), C-3 ($\delta\text{C } 116,69$). Những tín hiệu tương quan này giúp xác định mối liên hệ của nhóm olefin với vòng thơm tại C-4. Ngoài ra còn các tín hiệu tương quan HMBC khác có thể quan sát như tương quan của proton H-3 ($\delta\text{H } 6,61$) với các carbon C-2 ($\delta\text{C } 146,09$), C-4 ($\delta\text{C } 132,92$); H-5 ($\delta\text{C } 6,48$) với carbon C-1 ($\delta\text{C } 144,39$), C-7 ($\delta\text{C } 40,55$); H-6 ($\delta\text{C } 116,24$) với các carbon C-1 ($\delta\text{C } 144,39$) và C-5 ($\delta\text{C } 120,79$); H-8 ($\delta\text{C } 5,91$) với các carbon C-4 ($\delta\text{C } 132,92$) và C-7 ($\delta\text{C } 40,55$); H-9 ($\delta\text{C } 4,99$) với các carbon C-7 ($\delta\text{C } 40,55$) và C-8 ($\delta\text{C } 139,49$). Các tương quan HMBC này được thể hiện như trong Hình 3.5(c), giúp xác định rõ hơn cấu trúc của hợp chất DN1. Từ những kết quả phân tích trên và sự tương đồng cao khi so sánh dữ liệu phổ chất DN1 với dữ liệu phổ của hợp chất hydroxychavicol đã được báo cáo trong các nghiên cứu trước [125], cho thấy hợp chất DN1 được cô lập trong luận án này là hợp chất hydroxychavicol.



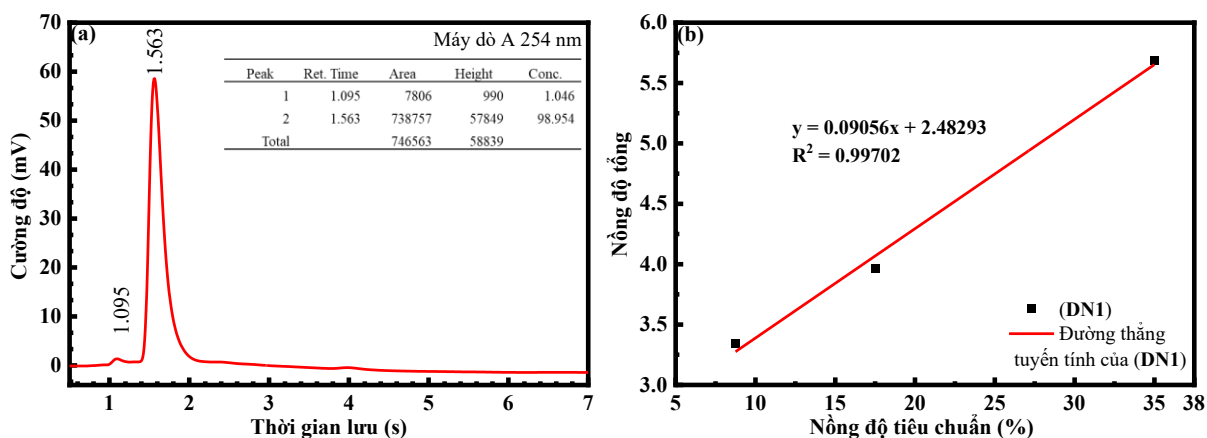
Hình 3.4. (a) Kết quả phổ ^1H -NMR và (b) ^{13}C -NMR của hợp chất hydroxychavicol trong dung môi CH_3OD được ghi lại trên máy quang phổ Bruker 400 AVANCE (400 MHz đối với ^1H -NMR và 100 MHz đối với ^{13}C -NMR).



Hình 3.5. (a) Kết quả phổ HSQC, (b) phổ HMBC và (c) tương quan HMBC của hợp chất hydroxychavicol (DN1).

Phân tích độ tinh khiết và định lượng hợp chất

Sắc ký đồ Hình 3.6(a) mô tả quá trình rửa giải của hợp DN1 (thu được sắc ký cột) trong hệ phân tích HPLC (pha động 100% MeOH), nhận thấy hợp chất DN1 là tín hiệu chính tại thời gian lưu 1,563 giây chiếm 98,954% diện tích đỉnh tại 254 nm, chứng tỏ hợp chất được phân lập có độ tinh khiết cao. Trong khi một đỉnh tín hiệu nhỏ tại 1,095 giây chỉ chiếm khoảng 1,05 %, cho thấy phần tạp chất này không đáng kể. Bên cạnh đó, kết quả định lượng cũng xác định hợp chất DN1 chiếm 10,59 % trong cao chiết phân cực lá trà không (kết quả đường chuẩn như Hình 3.6(b)). Các kết quả phân tích cho thấy mẫu cao chiết chứa hàm lượng hợp chất DN1 lớn với độ tinh khiết cao. Kết quả cô lập, định tính định lượng hợp chất hydroxychavicol phù hợp với kết quả LC-QToF-MS đã được phân tích ở trên với sự xuất hiện của hợp chất này trong kết quả đo.



Hình 3.6. (a) Kết quả phổ HPLC của hợp chất hydroxychavicol (DN1) sau khi phân lập bằng sắc ký cột và (b) kết quả định lượng tại bước sóng 254 nm.

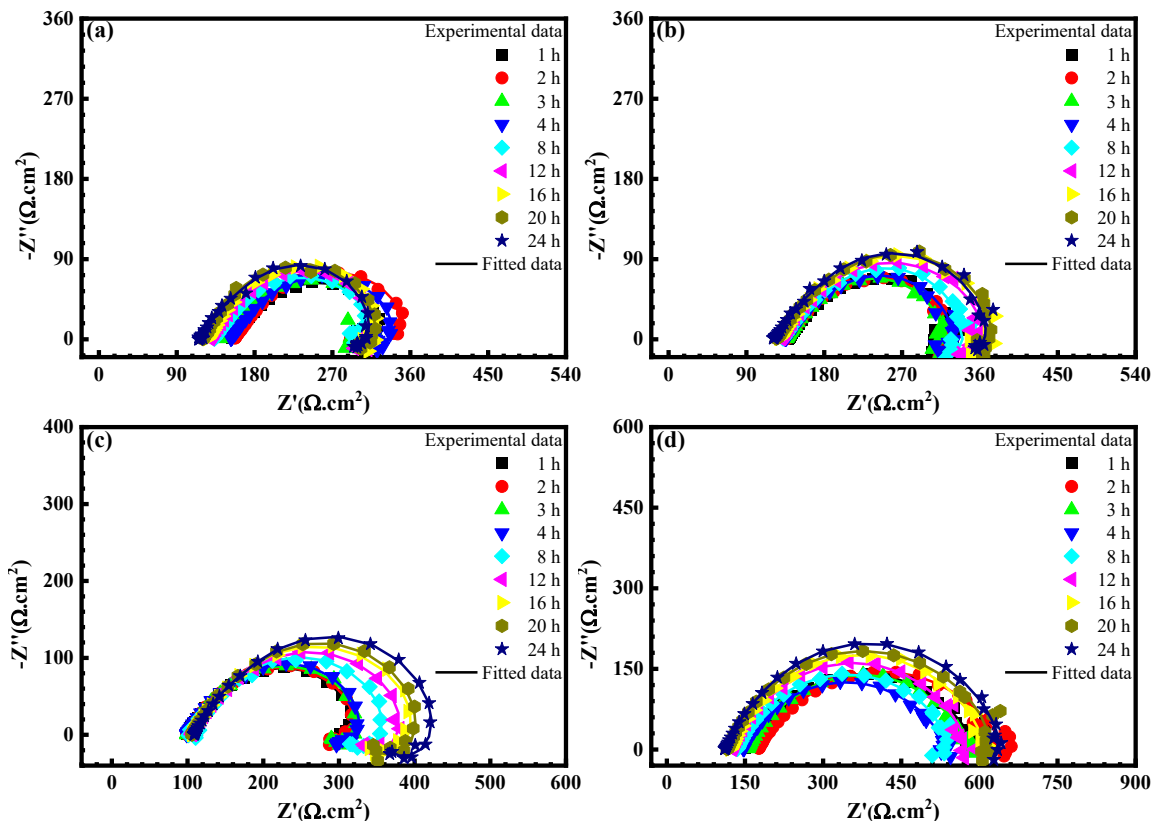
3.2. Kết quả thử nghiệm khả năng giảm thiểu ăn mòn của cao chiết

Trong nghiên cứu về các chất ức chế ăn mòn có nguồn gốc tự nhiên, cao chiết thực vật được xem như một hướng đi tiềm năng nhờ ưu điểm thân thiện với môi trường, khả năng tái tạo và chứa nhiều hợp chất hữu cơ có hoạt tính. Xuất phát từ định hướng này, cao phân cực từ lá trà không (*Piper betle* L.) đã được lựa chọn để khảo sát khả năng bảo vệ thép mềm trong môi trường bão hòa khí CO₂ chứa NaCl 0,01 M. Thêm nữa, trong nghiên cứu trước đây, cao chiết lá trà được chứng minh là chất ức chế hiệu quả đối với thép carbon trong dung dịch HCl 0,1 M [85] – môi trường ăn mòn thường thấy trong điều kiện phòng thí nghiệm. Bên cạnh đó, do bản chất là hỗn hợp phức tạp gồm nhiều thành phần, hiệu quả ức chế của cao chiết có thể bị chi phối bởi sự tương tác giữa các hợp chất cũng như sự hiện diện của những phân tử không có tác dụng bảo vệ. Do đó, để đưa cao

chiết lá trà không đến gần hơn đến các ứng dụng thực tế, đặc biệt là công nghiệp dầu khí, luận án đã tiếp tục khảo sát khả năng ức chế ăn mòn của cao chiết này trên thép mềm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂.

3.2.1 Kết quả phân tích điện hóa

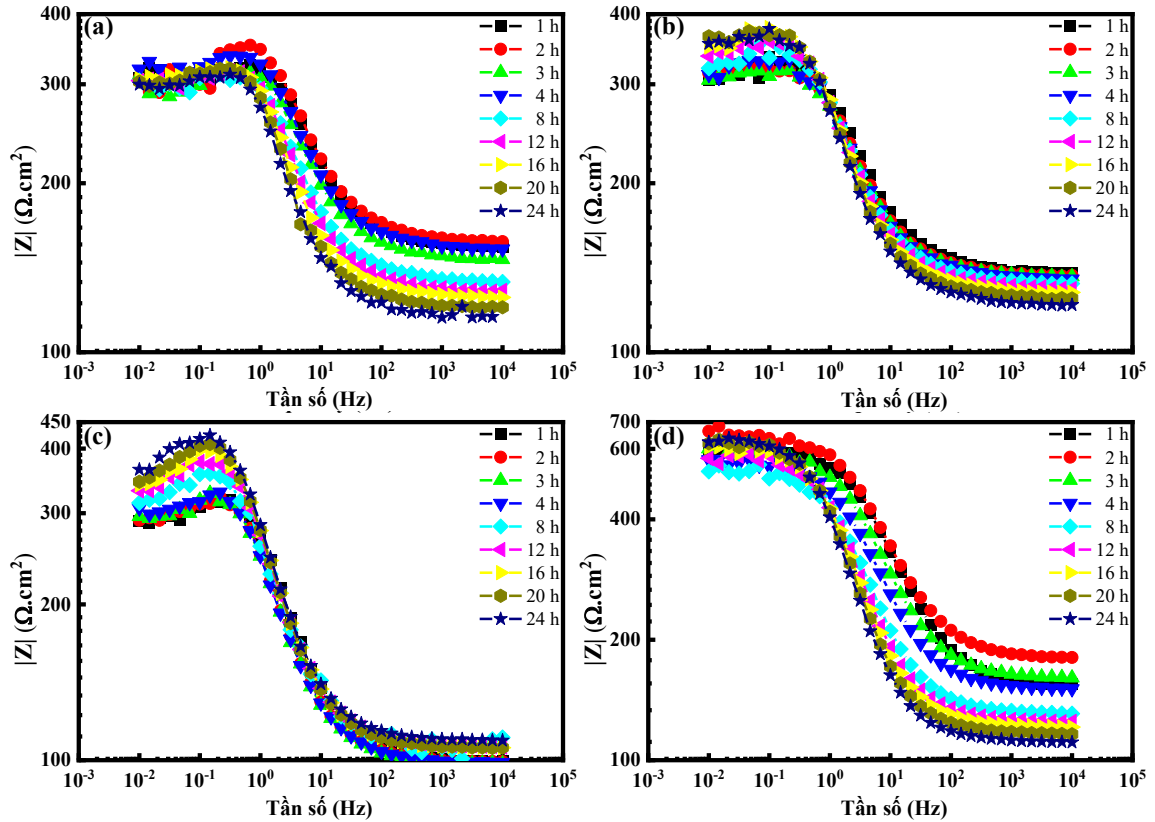
Đầu tiên, khả năng ức chế ăn mòn của cao chiết lá trà không trên thép mềm trong môi trường bão hòa khí CO₂ chứa NaCl 0,01 M được thể hiện qua kết quả EIS ở dạng biểu đồ Nyquist (Hình 3.7), dạng biểu đồ Bode theo tổng trở và góc pha đối với tần số (Hình 3.8 và 3.9). Ở mẫu không ức chế (Hình 3.7(a)), đường cong Nyquist chỉ xuất hiện một hình bán nguyệt nhỏ, đặc trưng cho quá trình chuyển điện tích diễn ra nhanh trên bề mặt kim loại khi tiếp xúc trực tiếp với môi trường ăn mòn. Đường kính của các hình bán nguyệt tăng ở hai giờ đầu cho thấy sản phẩm ăn mòn kết tụ trên bề mặt thép, làm tăng trở kháng của hệ. Do tính không ổn định và dễ dàng hòa tan của các sản phẩm ăn mòn nên kích thước hình bán nguyệt ở những giờ sau giảm dần.



Hình 3.7. Kết quả phân tích tổng trở điện hóa theo đồ thị Nyquist của thép mềm trong 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với a) 0, b) 300, c) 900 và d) 1800 ppm cao chiết lá trà không.

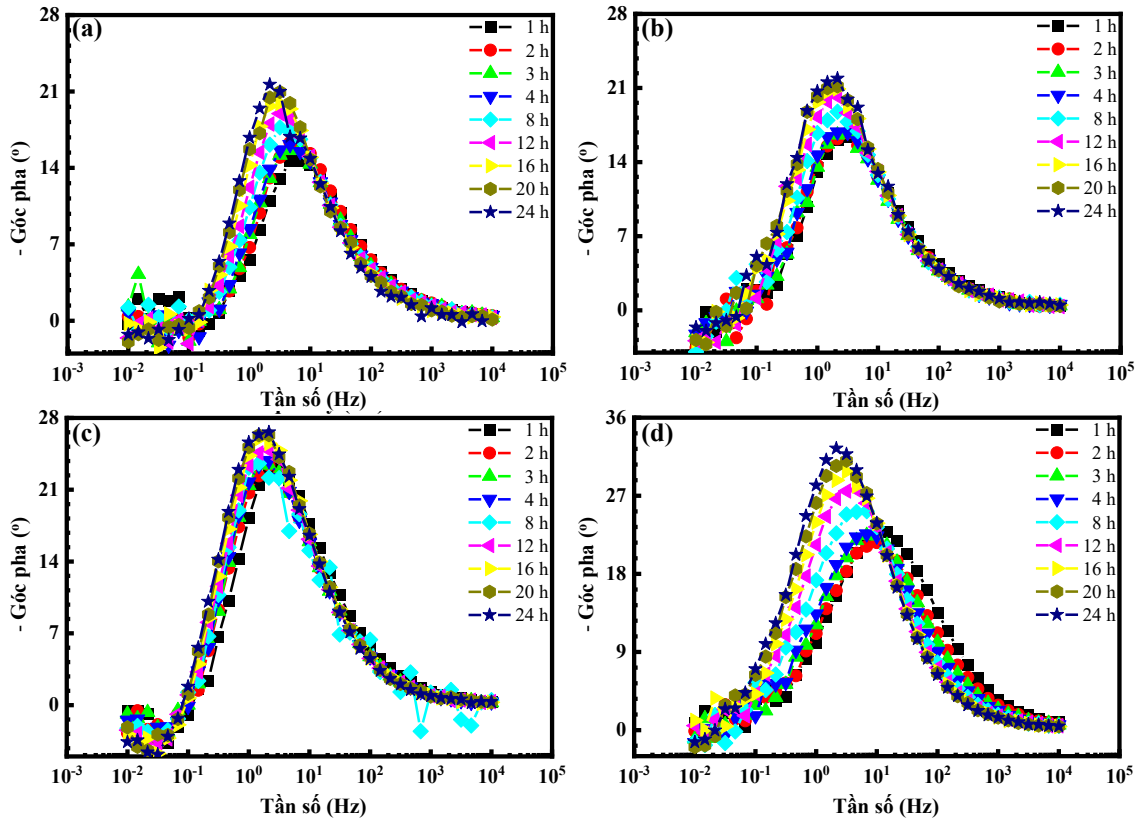
Sự biến thiên (tăng/giảm) liên tục của các hình bán nguyệt chứng tỏ lớp sản phẩm ăn mòn hình thành kém ổn định, không đồng đều và quá trình truyền điện tích qua bề mặt thép diễn ra liên tục. Khi bổ sung cao chiết lá trầu không ở nồng độ $300 \div 900$ ppm (Hình 3.7(b,c)), đường kính hình bán nguyệt bắt đầu tăng, phản ánh sự gia tăng điện trở chuyển điện tích nhờ sự hấp phụ của các phân tử hữu cơ lên bề mặt. Khi cao chiết lá trầu không được thêm vào, các vòng cung bán nguyệt trong giản đồ Nyquist có xu hướng mở rộng dần theo thời gian trong suốt 24 giờ. Xu thế gia tăng liên tục này phản ánh sự phát triển của lớp phủ trên bề mặt, đồng thời cho thấy quá trình hấp phụ của các phân tử hữu cơ trong cao chiết ngày càng nhiều và bền hơn trên bề mặt thép. Tuy nhiên, kích thước các hình bán nguyệt nhìn chung chỉ tăng nhẹ so với trường hợp khi chưa có cao chiết, nhưng khi tăng nồng độ gấp ba lần (từ 300 lên 900 ppm), giá trị điện trở chuyển điện tích sau 24 giờ chỉ tăng từ $400,8 \pm 5,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ lên $480,6 \pm 0,95 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Thêm nữa, sự xuất hiện của cuộn cảm với tín hiệu rõ ràng vẫn được ghi nhận thông qua các giá trị $Z'' < 0$ ở vùng tần số thấp, cho thấy các sản phẩm bề mặt không ổn định. Ở 1800 ppm cao chiết lá trầu không (Hình 3.7(d)), đường kính bán nguyệt đạt giá trị lớn nhất trong khoảng nồng độ nghiên cứu và tín hiệu về cuộn cảm giảm rõ rệt, chứng tỏ sự hình thành màng bảo vệ tương đối đồng đều và hiệu quả. Như vậy, xu thế gia tăng kích thước bán nguyệt trong biểu đồ Nyquist theo nồng độ ức chế cho thấy cao chiết lá trầu có khả năng làm giảm tốc độ ăn mòn thông qua cơ chế hấp phụ và hình thành màng bảo vệ trên bề mặt kim loại.

Biểu đồ Bode về module trở kháng theo tần số (Hình 3.8) cho thấy sự khác biệt rõ rệt giữa mẫu không chứa và chứa cao chiết lá trầu ở các nồng độ khác nhau trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 . Ở vùng tần số cao, module trở kháng đặc trưng cho điện trở dung dịch có giá trị dao động trong khoảng $100 \div 190 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Với mẫu không chứa cao chiết (Hình 3.8(a)), giá trị module trở kháng ở vùng tần số thấp đạt giá trị nhỏ, phản ánh giá trị điện trở phân cực nhỏ và tốc độ ăn mòn cao. Điều này đồng nghĩa với việc bề mặt kim loại bị hoạt hóa mạnh và không có sự hình thành lớp bảo vệ. Thêm nữa, trong khoảng tần số này, module trở kháng có xu hướng giảm nhẹ theo chiều tăng do các thành phần trung gian kém bền hình thành trên bề mặt chuyển hóa liên tục, được mô phỏng như một cuộn cảm, làm giảm module trở kháng. Ngược lại, khi bổ sung cao chiết lá trầu không (Hình 3.8(b-d)), giá trị module trở kháng ở vùng tần số thấp tăng theo thời gian ngâm, phù hợp với xu hướng mở rộng đường kính hình bán nguyệt của biểu đồ Nyquist, chứng tỏ sự gia tăng giá trị của điện trở truyền điện tích.



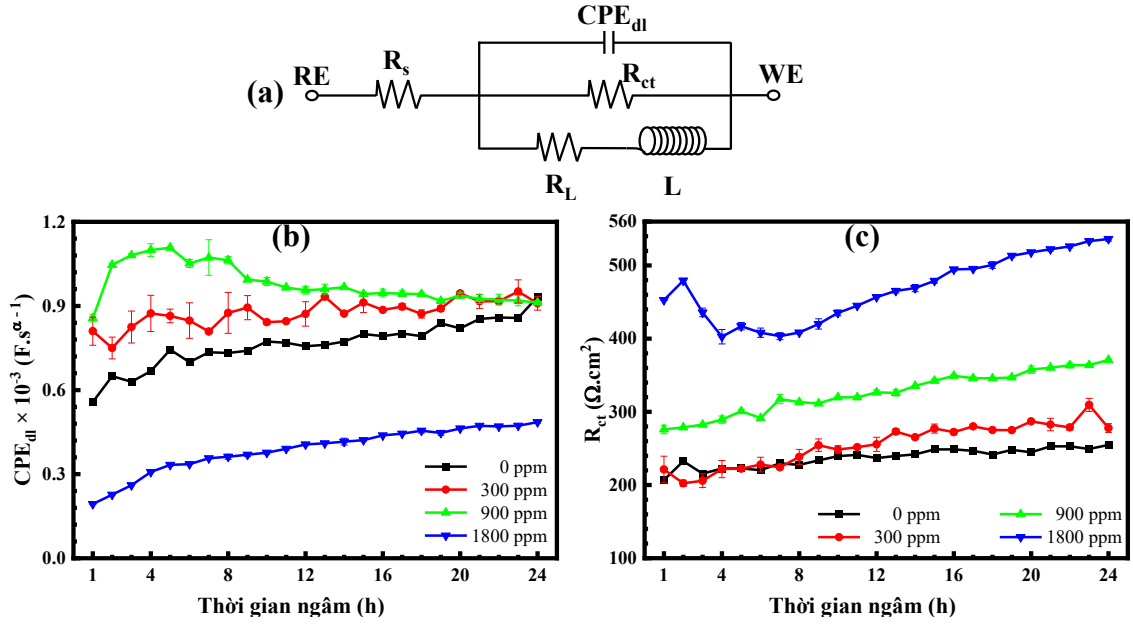
Hình 3.8. Kết quả phân tích trở kháng điện hóa theo đồ thị Bode (module trở kháng - tần số) của thép mềm trong 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với a) 0, b) 300, c) 900 và d) 1800 ppm cao chiết lá trà không.

Biểu đồ Bode về module trở kháng theo tần số (Hình 3.8) cho thấy sự khác biệt rõ rệt giữa mẫu không chứa và chứa cao chiết lá trà ở các nồng độ khác nhau trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂. Ở vùng tần số cao, module trở kháng đặc trưng cho điện trở dung dịch có giá trị dao động trong khoảng $100 \div 190 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Với mẫu không chứa cao chiết (Hình 3.8(a)), giá trị module trở kháng ở vùng tần số thấp đạt giá trị nhỏ, phản ánh giá trị điện trở phân cực nhỏ và tốc độ ăn mòn cao. Điều này đồng nghĩa với việc bề mặt kim loại bị hoạt hóa mạnh và không có sự hình thành lớp bảo vệ. Thêm nữa, trong khoảng tần số này, module trở kháng có xu hướng giảm nhẹ theo chiều tăng do các thành phần trung gian kém bền hình thành trên bề mặt chuyển hóa liên tục, được mô phỏng như một cuộn cảm, làm giảm module trở kháng. Ngược lại, khi bổ sung cao chiết lá trà không (Hình 3.8(b-d)), giá trị module trở kháng ở vùng tần số thấp tăng theo thời gian ngâm, phù hợp với xu hướng mở rộng đường kính hình bán nguyệt của biểu đồ Nyquist, chứng tỏ sự gia tăng giá trị của điện trở truyền điện tích.



Hình 3.9. Kết quả phân tích tổng trở điện hóa theo đồ thị Bode (góc pha - tần số) của thép mềm trong 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với a) 0, b) 300, c) 900 và d) 1800 ppm cao chiết lá trầu không.

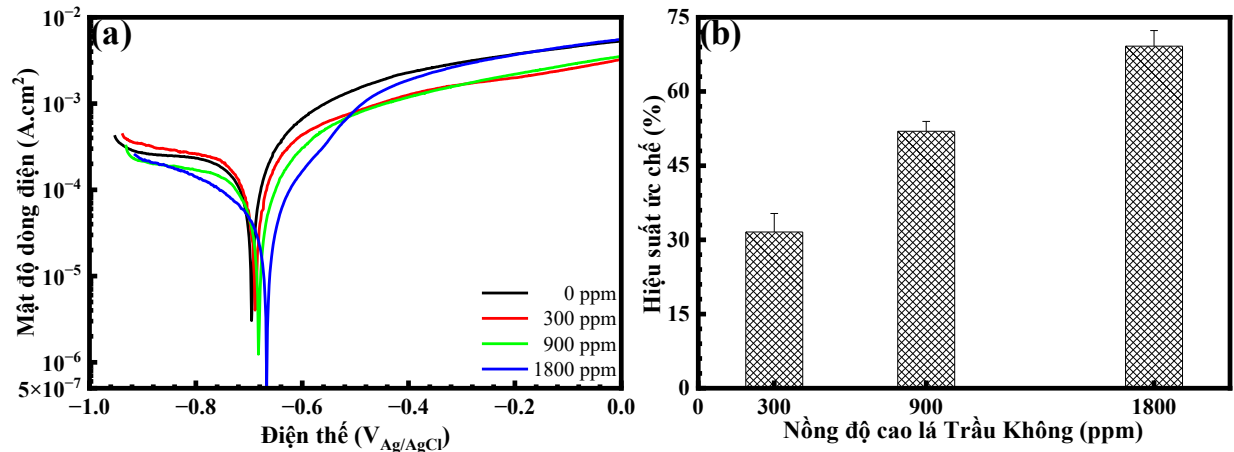
Biểu đồ Bode dạng góc pha theo tần số được thể hiện trong Hình 3.9. Ở mẫu không chứa cao chiết (Hình 3.9(a)), góc pha ở vùng tần số trung bình có dạng đỉnh hẹp và biên độ nhỏ ($\sim 15 \div 18^\circ$), cho thấy trong môi trường NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂, bề mặt thép mềm có tính điện dung thấp, biểu thị lớp màng yếu, kém ổn định, làm tích lũy nhiều điện tích trên bề mặt giao diện. Khi có mặt cao chiết lá trầu không (Hình 3.9(b-d)), đỉnh góc pha tăng dần theo nồng độ cao chiết và hình dạng các đỉnh góc pha không có quá nhiều sự khác biệt. Đặc biệt ở nồng độ 1800 ppm (Hình 3.9(d)), đỉnh pha đạt giá trị cực đại cho thấy bề mặt được che chắn với độ phủ cao, phản ánh sự hình thành và phát triển của lớp màng bảo vệ ổn định trên bề mặt kim loại do các cấu tử hữu cơ có trong cao lá trầu không.



Hình 3.10. (a) Mạch điện tương đương được áp dụng để phân tích dữ liệu EIS của thép mềm ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với các nồng độ cao lá trầu không khác nhau; sự biến thiên của (b) giá trị CPE_{dl} và (c) tổng điện trở theo nồng độ cao lá trầu không và thời gian ngâm.

Hình 3.10(a) trình bày mạch tương đương được sử dụng để tính toán các thông số thu được từ kết quả EIS, bao gồm điện trở dung dịch (R_s) nối tiếp với nhánh song song giữa điện trở truyền điện tích (R_{ct}), phần tử pha không đổi (CPE) và cuộn cảm (R_L) với độ tự cảm (L). Mô hình này phản ánh cơ chế truyền điện tích tại mặt tiếp xúc của kim loại và dung dịch, trong đó R_{ct} biểu thị khả năng cản trở quá trình truyền điện tích, còn CPE mô tả tính chất điện dung không lý tưởng của lớp màng và R_L - L mô tả sự hấp phụ của các phần tử trung gian. Hình 3.10(b) thể hiện sự thay đổi của giá trị CPE_{dl} theo thời gian ngâm. Kết quả cho thấy ở mẫu không chứa chất ức chế, giá trị CPE_{dl} duy trì ở mức cao, phản ánh bề mặt hoạt động mạnh và không có lớp màng bảo vệ hình thành trên bề mặt thép. Ngược lại, đối với các mẫu có bổ sung cao chiết lá trầu không, giá trị CPE_{dl} giảm rõ rệt khi tăng nồng độ, chứng tỏ sự hình thành lớp bảo vệ có khả năng làm giảm điện dung hiệu dụng của bề mặt. Giá trị CPE_{dl} giảm đồng nghĩa với việc lớp màng hấp phụ đồng đều hơn, qua đó hạn chế khả năng tích lũy điện tích và quá trình trao đổi ion. Hình 3.10(c) biểu diễn sự thay đổi của điện trở truyền điện tích theo thời gian ngâm. Có thể nhận thấy rằng giá trị R_{ct} của mẫu không có chất ức chế duy trì ở giá trị thấp và gần như không đổi. Trong khi đó, các mẫu có cao chiết thể hiện giá trị R_{ct} tăng nhẹ ở nồng

độ 300 ppm, cho thấy tốc độ ăn mòn giảm nhưng không đáng kể. Hiệu quả ức chế đạt giá trị cao nhất ở nồng độ 1800 ppm trong khoảng nồng độ nghiên cứu. R_{ct} tăng cho thấy phản ứng ăn mòn điện hóa bị ức chế và có khả năng cản trở quá trình truyền điện tích làm giảm tốc độ ăn mòn. Tuy nhiên, điện trở truyền điện tích tăng nhưng không quá vượt trội về mặt giá trị đặt ra nhiều bỏ ngỏ là hiệu suất kỳ vọng đối với chất ức chế ăn mòn hiệu quả cao cho thép trong dung dịch nghiên cứu.



Hình 3.11. (a) Đường cong phân cực thế động của thép mềm sau 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ và (b) hiệu suất ức chế ăn mòn đối với ăn mòn thép mềm của cao lá trầu không ở các nồng độ khác nhau.

Hình 3.11(a) trình bày các đường cong phân cực thế động (PD) được áp dụng để đánh giá hiệu quả bảo vệ của cao chiết lá trầu không đối với thép mềm trong môi trường bão hòa khí CO₂ chứa NaCl 0,01 M. Trước hết, quan sát đường cong phân cực của thép mềm thấy mật độ dòng điện của hệ tăng nhanh theo chiều tăng của điện thế, cho thấy thép mềm là vật liệu hoạt động mạnh trong môi trường nghiên cứu, tương ứng với tốc độ ăn mòn cao (- 0,75 mm/yr). Việc thêm cao chiết lá trầu không vào môi trường ăn mòn làm giảm đáng kể mật độ dòng ở bất kỳ vị trí điện thế nào, chứng minh đây là chất ức chế hiệu quả đối với thép mềm. Các đường cong anode (đặc trưng cho quá trình hòa tan sắt) và đường cong cathode (đặc trưng cho các phản ứng khử nước và carbon dioxide) của các mẫu chứa cao chiết có mật độ dòng thấp hơn nhiều so với mẫu không bị ức chế, chứng tỏ rằng các phản ứng oxy hóa - khử bị hạn chế đáng kể. Đáng chú ý, khi nồng độ cao chiết lá trầu tăng, giá trị thế ăn mòn (E_{corr}) tăng so với mẫu không có chất ức chế (quá thế không quá 85 mV), cho thấy cao chiết này hoạt động theo kiểu ức chế hỗn hợp cả quá trình anode và cathode. Điều này phản ánh quá trình ức chế ăn mòn của cao chiết

lá trầu không ở trạng thái cân bằng thông qua sự hình thành lớp màng hữu cơ, tín hiệu thấy rõ ở mẫu 1800 ppm.

Bảng 3.1. Kết quả ngoại suy Tafel các đường cong phân cực thể động của thép mềm sau 24 giờ ngâm trong dung dịch không chứa và chứa cao chiết lá trầu không.

Nồng độ (ppm)	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	i_{corr} (μ A/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 $\pm$ 19	134 $\pm$ 10	-	0,75
300	-680,9	87,01 $\pm$ 3,16	348 $\pm$ 78	127 $\pm$ 16	31,59 $\pm$ 3,76	0,51
900	-677,8	61,10 $\pm$ 0,02	218 $\pm$ 31	100 $\pm$ 10	51,96 $\pm$ 1,98	0,36
1800	-666,4	39,20 $\pm$ 3,67	150 $\pm$ 14	87 $\pm$ 10	69,18 $\pm$ 3,15	0,23

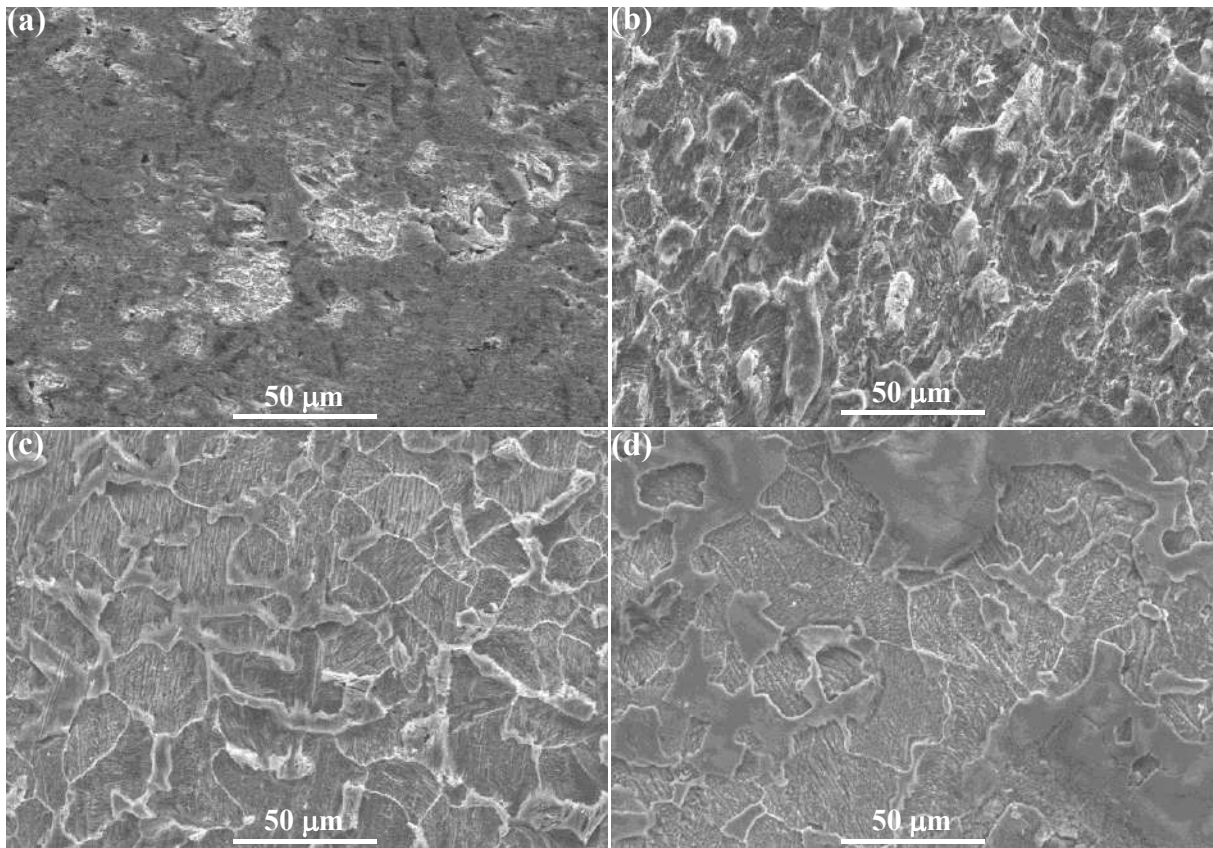
* Kết quả dùng làm tham chiếu cho tất cả các mẫu sử dụng chất ức chế trong 24 giờ

Bằng phép ngoại suy Tafel, các thông số ăn mòn thu được và tóm tắt trong Bảng 3.1. Trong đó, mật độ dòng ăn mòn của các mẫu thép ngâm trong dung dịch không chứa cao đạt 127,18 $\pm$ 5,25 μ A/cm², cao hơn đáng kể so với các mẫu ngâm trong dung dịch chứa cao chiết. Tương ứng, hiệu quả ức chế của cao chiết ở các nồng độ được trình bày trong Hình 3.11(b). Các kết quả chứng minh khả năng bảo vệ thép được tăng cường khi cao chiết được thêm vào dung dịch ăn mòn. Khi nồng độ cao chiết tăng từ 300 đến 1800 ppm, hiệu suất ức chế ăn mòn cho thấy sự cải thiện dần, tăng từ 31,59 $\pm$ 3,76 đến 69,18 $\pm$ 3,15%.

3.2.2. Kết quả phân tích bề mặt

Kết quả phân tích hình thái bề mặt bằng hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy tác động rõ rệt của cao lá trầu không đến quá trình ăn mòn thép mềm sau 24 giờ ngâm trong dung dịch nghiên cứu chứa ion chloride và khí CO₂ bão hòa. Ở trường hợp không chứa cao chiết (Hình 3.12(a)), bề mặt thép mềm bị phá hủy với sự xuất hiện của các mảng sản phẩm ăn mòn, làm lộ kim loại nền. Sự hiện diện của các sản phẩm ăn mòn chứng tỏ kim loại bị hòa tan ở các vị trí hoạt động và các lớp xốp thuận lợi cho ion Cl⁻ tấn công, gây ra ăn mòn cục bộ. Khi bổ sung cao chiết ở nồng độ thấp (Hình 3.12(b)), bề mặt vẫn tồn tại các dấu vết ăn mòn, song xuất hiện nhiều kết tụ có kích thước lớn. Điều này cho thấy các phân tử chất ức chế hấp phụ chọn lọc trên bề mặt kim loại, nhưng lớp màng bảo vệ

chưa đồng nhất và còn nhiều khuyết tật. Khi tăng nồng độ lên 900 ppm (Hình 3.12(c)), bề mặt kim loại trở nên đồng đều, tương đối nhẵn hơn, phản ánh sự hình thành một lớp màng hấp phụ trên bề mặt thép. Lớp màng này hoạt động như một hàng rào ngăn cản sự khuếch tán của ion gây ăn mòn đến bề mặt kim loại, từ đó làm chậm quá trình hòa tan sắt. Một điểm đáng chú ý, quá trình ăn mòn của thép mềm trong môi trường khí CO₂ với sự bong tróc của các sản phẩm ăn mòn sẽ làm dễ dàng làm lộ ra các ranh giới pha của vật liệu trên bề mặt [126]. Tuy nhiên, khi quan sát Hình 3.12(a), các ranh giới hạt chưa được quan sát rõ do lớp sản phẩm ăn mòn hình thành dày đặc làm che phủ tương đối bề mặt thép.



Hình 3.12. Hình thái bề mặt thép mềm sau 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ khi không được bổ sung (a) và bổ sung cao chiết lá trà không ở các nồng độ (b) 300, (c) 900 và (d) 1800 ppm.

Trở lại với kết quả Hình 3.12(c), khi nồng độ cao chiết trà không tăng lên 1800 ppm, sự hạn chế tạo thành các sản phẩm ăn mòn được thay bởi lớp hữu cơ mỏng. Do đó, trong nghiên cứu tiếp theo sẽ được tăng thời gian thí nghiệm để khảo sát chi tiết hơn về quá trình ăn mòn thép mềm trong môi trường ion chloride và bão hòa khí CO₂. Ở nồng

độ 1800 ppm cao chiết lá trà không (Hình 3.12(d)), bề mặt vẫn quan sát được các ranh giới pha, bên cạnh đó là các mảng kết tụ được quan sát với kích thước lớn che phủ phần lớn bề mặt điện cực. Như vậy, cao chiết lá trà không làm giảm thiểu ăn mòn thép thông qua việc hình thành lớp phủ hữu cơ với nhiều điểm kết tụ, mô tả lớp màng hấp phụ không đồng nhất. Tính chất này có thể được giải thích do cao chiết chứa nhiều thành phần hữu cơ phức tạp. Các hợp chất có thể gây ra sự giải hấp do bản chất hấp phụ 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 trà không nói riêng trong ứng dụng ức chế ăn mòn kim loại.

3.2.3. Cơ chế ức chế ăn mòn thép của cao chiết lá trà không

Quá trình ăn mòn của thép mềm khi ngâm vào dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ trong suốt 24 giờ là một quá trình ăn mòn diễn ra theo cơ chế điện hóa. Nguyên nhân của quá trình ăn mòn là do sự chênh lệch thế trên bề mặt hợp kim, từ đó hình thành các pin điện hóa tại vị trí không hoàn hảo trên bề mặt thép. Khi tiếp xúc với dung dịch ăn mòn, tại những vị trí không hoàn hảo này dễ bị hòa tan do tấn công bởi các ion ăn mòn. Ban đầu, quá trình ăn mòn có thể tập trung tại một điểm và sâu xuống bề mặt kim loại, hình thành dạng ăn mòn lỗ và lan rộng dần trên bề mặt thép. Đồng thời, hình thành trên bề mặt thép một lớp sản phẩm ăn mòn có tính chất kém bền và có xu hướng giải hấp, dễ hòa tan làm suy giảm tổng điện trở của toàn hệ. Tương ứng với kết quả phân tích PD cho thấy tốc độ ăn mòn khá cao, đạt 0,75 mm/yr. Ngoài ra, khi các lớp xốp của sản phẩm ăn mòn giải hấp mạnh có thể quan sát được các ranh giới hạt - điều này sẽ được làm rõ ở các phần sau của luận án.

Khi dung dịch nghiên cứu được bổ sung cao chiết lá trà không, quá trình ăn mòn ban đầu cũng xảy ra tại các vị trí không hoàn hảo trên bề mặt. Tuy nhiên, kết quả phân tích điện hóa và phân tích SEM cho thấy quá trình ức chế các phản ứng ăn mòn diễn ra thông qua lớp hữu cơ không đồng đều xuất hiện trên bề mặt thép. Kết quả dẫn đến tổng trở của hệ tăng so với trường hợp không chứa chất ức chế và tốc độ ăn mòn giảm còn 0,51 mm/yr với hiệu suất ức chế đạt $31,59 \pm 3,76\%$ ở nồng độ 300 ppm. Theo như các kết quả khảo sát, khoảng ở nồng độ 900 ÷ 1800 ppm, cao chiết lá trà chỉ cải thiện được hiệu suất từ $51,96 \pm 1,98\%$ lên đến $69,18 \pm 3,15\%$, cho thấy nhiều yếu điểm trong quá trình tạo màng bảo vệ của các hợp chất trong cao chiết. Khi quá trình oxy hóa tại anode

bắt đầu hình thành Fe^{n+} (δ^+), các phân tử mang điện âm (δ^-) trong cao chiết sẽ hình thành liên kết yếu tại các anode đó, đây là cơ chế hấp phụ vật lý. Ngoài ra khi phân tích kết quả EIS theo thời gian ngâm, tổng điện trở không có sự suy giảm có thể giải thích do cao chiết lá trầu có bản chất hóa học chiếm ưu thế. Theo như kết quả phân tích thành phần, cao chiết lá trầu không chứa nhiều hợp chất phân cực chứa nhóm hydroxyl và các di nguyên tố, đặc biệt với 10,59% hợp chất hydroxychavicol (DN1) có chứa các cặp electron bất định xư dễ dàng tạo liên kết với orbital-3d của $\text{Fe}^{\delta+}$. Do đó, kết quả phân tích bề mặt thể hiện nhiều lớp màng không đồng nhất gây ra bởi các tương tác phức tạp của các thành phần trong cao chiết. Ngoài ra, khi so sánh với các loại cao chiết khác trong môi trường ăn mòn có chứa khí CO_2 , nhận thấy 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 (Phụ lục 8). Chính vì vậy, phân lập hợp chất chính (cụ thể là hợp chất hydroxychavicol) trong cao chiết lá trầu không và ứng dụng hợp chất này vào nghiên cứu ăn mòn đã được thực hiện nhằm kiểm soát tốt bản chất hấp phụ hóa học, làm cải thiện độ ổn định của lớp màng bảo vệ và hiệu suất ức chế ăn mòn cho thép mềm trong môi trường chứa ion chloride và bão hòa khí CO_2 .

3.3. Kết quả thử nghiệm khả năng ức chế ăn mòn của hợp chất hydroxychavicol

Mặc dù cao chiết lá trầu không cho thấy hiệu suất ức chế ăn mòn khá tốt, song các yếu tố như tương tác phức tạp giữa các thành phần hợp chất trong cao chiết và quá trình hấp phụ bất định hướng dẫn đến sự hình thành lớp màng bảo vệ không đồng đều và thiếu ổn định trên bề mặt kim loại. Những hạn chế này dẫn đến hiệu quả chống ăn mòn trong điều kiện ăn mòn khắc nghiệt chưa đạt được như mong muốn. Nhằm khắc phục các điểm yếu trên, hợp chất hydroxychavicol (DN1) phân lập được từ cao chiết với hàm lượng cao đã được lựa chọn ứng dụng trong việc giảm thiểu ăn mòn cho thép mềm trong môi trường chứa ion chloride và bão hòa khí CO_2 như khảo sát vai trò của một cấu tử chính có trong cao. Việc sử dụng hợp chất tinh khiết trong cao chiết thực vật được kỳ vọng sẽ cải thiện tính đồng đều và ổn định của lớp màng bảo vệ để nâng cao hiệu quả ức chế ăn mòn thép trong dung dịch nghiên cứu. Đặc biệt, để đánh giá khả năng ứng dụng thực tiễn của hợp chất - DN1, phần này của luận án sẽ tiến hành khảo sát quá trình ăn mòn thép mềm trong dung dịch ăn mòn trong suốt 72 giờ như một phép thử ngắn hạn trong phòng thí nghiệm. Việc kéo dài thời gian thí nghiệm cho phép làm rõ hơn các đặc điểm biến đổi của quá

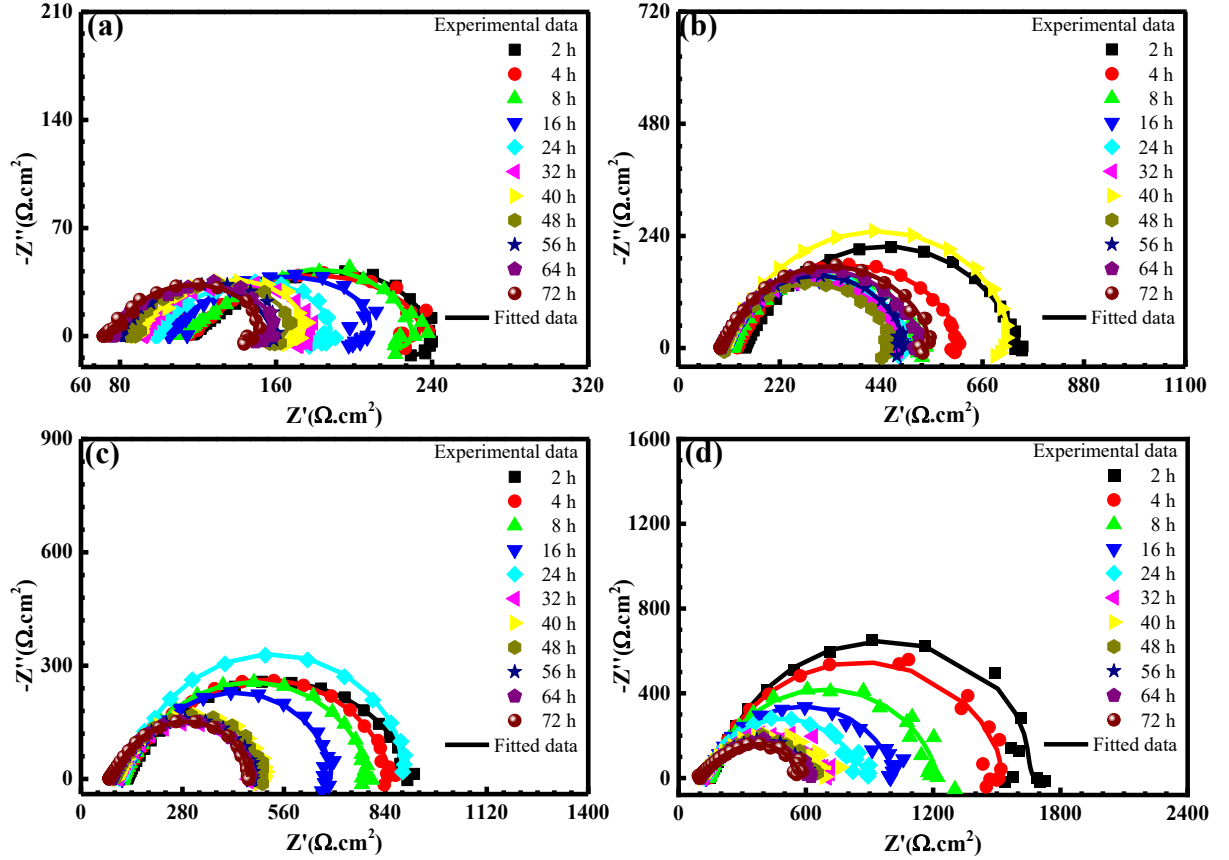
trình ăn mòn, đồng thời cung cấp các kết quả thực nghiệm để làm rõ cơ chế ức chế ăn mòn của hợp chất hydroxychavicol (DN1) theo nồng độ và thời gian.

3.3.1. Kết quả phân tích điện hoá

Đầu tiên, phương pháp EIS được thực hiện trên thép mềm trong dung dịch bão hòa khí CO_2 chứa NaCl 0,01 M khi không và có hợp chất DN1 được tiến hành sau mỗi 2 giờ đo OCP và kéo dài trong suốt thời gian thử nghiệm 72 giờ. Kết quả của EIS được thể hiện qua biểu đồ Nyquist trong Hình 3.13 và biểu đồ Bode trong Hình 3.14 và 3.15. Quan sát Hình 3.13(a), các biểu đồ Nyquist có dạng hình bán nguyệt suy giảm với giá trị trở kháng nhỏ nhất khi cho thép mềm ngâm trong dung dịch nghiên cứu mà không bổ sung chất ức chế, tương tự kết quả Nyquist của mẫu thép ngâm trong 24 giờ ở Hình 3.7(a).

Khi tăng thời gian ngâm từ 24 giờ lên đến 72 giờ, đường kính của các hình bán nguyệt giảm liên tục, thể hiện quá trình hòa tan, tốc độ giải hấp các sản phẩm ăn mòn lớn hơn tốc độ kết tủa của chúng, dẫn đến quá trình ăn mòn xảy ra liên tục. Hiện tượng này dẫn đến sự xuất hiện của tín hiệu cuộn cảm trong suốt 72 giờ ngâm mẫu. Ngược lại, khi thêm DN1 vào dung dịch ăn mòn ở các nồng độ khác nhau (từ 2 đến 12 mM, Hình 3.13(b-c)), đường kính của các hình bán nguyệt tăng đáng kể, chứng minh khả năng ức chế ăn mòn điện hóa của hợp chất DN1. Cơ chế này có thể liên quan đến việc hình thành lớp bảo vệ trên bề mặt thép, giúp giảm sự tiếp xúc giữa bề mặt thép và các tác nhân ăn mòn. Khi DN1 được thêm vào dung dịch ăn mòn, phân tử này nhanh chóng tương tác với bề mặt thép, hình thành lớp màng bảo vệ trên bề mặt. Quá trình được thể hiện bằng việc tăng đường kính hình bán nguyệt trong vài giờ đầu và cao hơn hẳn so với trường hợp sử dụng cao chiết lá trà không, cho thấy hiệu quả chống ăn mòn cao của việc sử dụng tinh chất trong cao chiết làm chất ức chế ăn mòn trong môi trường chứa chloride và bão hòa khí CO_2 . Đường kính hình bán nguyệt đạt giá trị cao nhất ở nồng độ 12 mM DN1 nhờ khả năng bao phủ bề mặt thép bởi sự hình thành lớp màng bảo vệ. Tuy nhiên khả năng bảo vệ của lớp màng giảm sau một khoảng thời gian ngâm, cụ thể đối với trường hợp 6 và 12 mM DN1, trở kháng đạt giá trị lớn từ những giờ đầu và giảm dần đến giờ thứ 32. Đồng thời, ở 24 giờ, đường kính vòng bán nguyệt ghi nhận được ở các nồng độ DN1 đều cao hơn so với trường hợp sử dụng cao chiết lá trà không. Từ 32 ÷ 72 giờ, giá trị trở kháng của hệ ổn định, biến thiên không đáng kể và các giá trị trở kháng ghi nhận được đều vượt trội hơn so với các trường hợp sử dụng cao chiết. Với xu thế này, hợp chất DN1 đã nhanh chóng hình thành lớp màng trên bề mặt thép. Sau thời gian

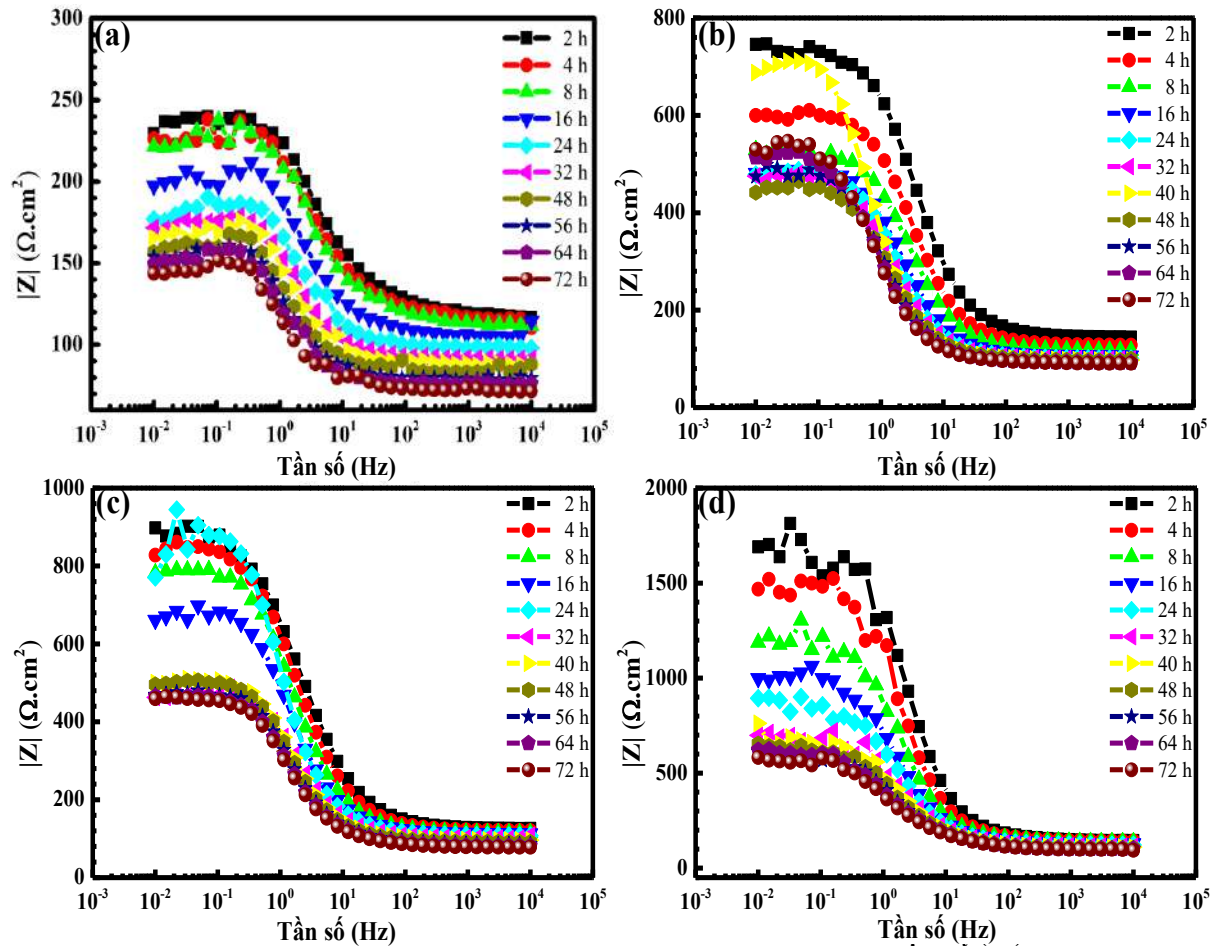
ngâm kéo dài, nhiều yếu tố ảnh hưởng như bọt khí CO_2 trong môi trường và sự thoát khí hydrogen làm bong tróc các vị trí liên kết yếu do hấp phụ vật lý dẫn tới sự suy giảm tổng trở của hệ. Tuy nhiên, DN1 thể hiện độ bền theo thời gian nhờ các tương tác hóa học đặc trưng từ electron tự do từ nhóm hydroxyl với orbital 3d của nguyên tử Fe và/hoặc ion Fe^{n+} .



Hình 3.13. Kết quả EIS được trình bày ở dạng biểu đồ Nyquist của thép mềm suốt 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 với (a) 0, (b) 2, (c) 6 và (d) 12 mM DN1.

Biểu đồ Bode về module trở kháng theo tần số (Hình 3.14) cho thấy sự khác biệt rõ rệt về trở kháng theo tần số giữa mẫu thép khi không được bổ sung và được bổ sung hợp chất DN1 vào dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 . Ở vùng tần số cao, giá trị trở kháng mô tả điện trở dung dịch (R_s) có xu hướng giảm dần theo thời gian dù được bổ sung hay không bổ sung DN1, chứng tỏ hợp chất này không ảnh hưởng nhiều đến điện trở dung dịch. Với mẫu không được bổ sung DN1 (Hình 3.14(a)), giá trị module trở kháng ở vùng tần số thấp đạt mức thấp và liên tục giảm theo thời gian ngâm. Ngoài ra, trong khoảng tần số này, module trở kháng có xu hướng giảm nhẹ khi tần số tăng, đặc

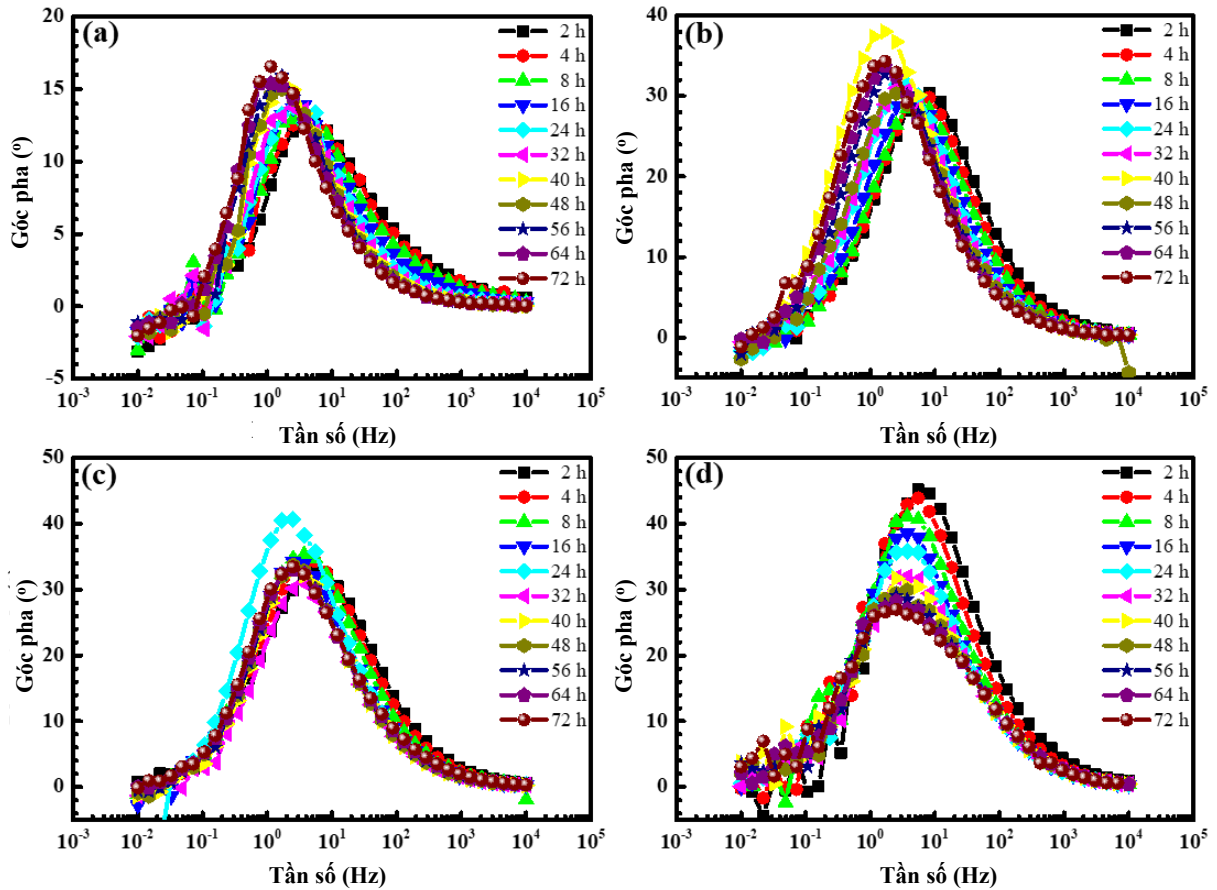
trung cho phần tử cảm kháng tương tự kết quả trong Hình 3.9(a). Ngược lại, khi bổ sung DN1 (Hình 3.14(b–d)), xu thế biến thiên giảm của module trở kháng ở vùng tần số thấp theo thời gian phù hợp với sự thay đổi đường kính của hình bán nguyệt trong biểu đồ Nyquist. Đồng thời, giá trị module trở kháng ở vùng tần số này sau 72 giờ tăng rõ rệt theo nồng độ DN1, đạt module trở kháng lớn nhất ở 12 mM DN1, phản ánh khả năng cản trở đáng kể quá trình truyền điện tích trên bề mặt thép mềm nhờ lớp màng hữu cơ tự hình thành của DN1 trên bề mặt chất nền.



Hình 3.14. Kết quả EIS trình bày dưới dạng biểu đồ Bode (theo trở kháng - tần số) của thép mềm trong 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 với (a) 0, (b) 2, (c) 6 và (d) 12 mM DN1.

Kết quả EIS cũng được biểu diễn dưới dạng biểu đồ Bode thể hiện mối quan hệ giữa góc pha và tần số (Hình 3.15). Đỉnh góc pha xuất hiện ở vùng tần số trung bình cung cấp thông tin về đặc tính dung kháng của lớp màng. Trong trường hợp mẫu không được bổ sung DN1, giá trị âm của đỉnh góc pha ở vùng tần số trung bình đạt mức thấp

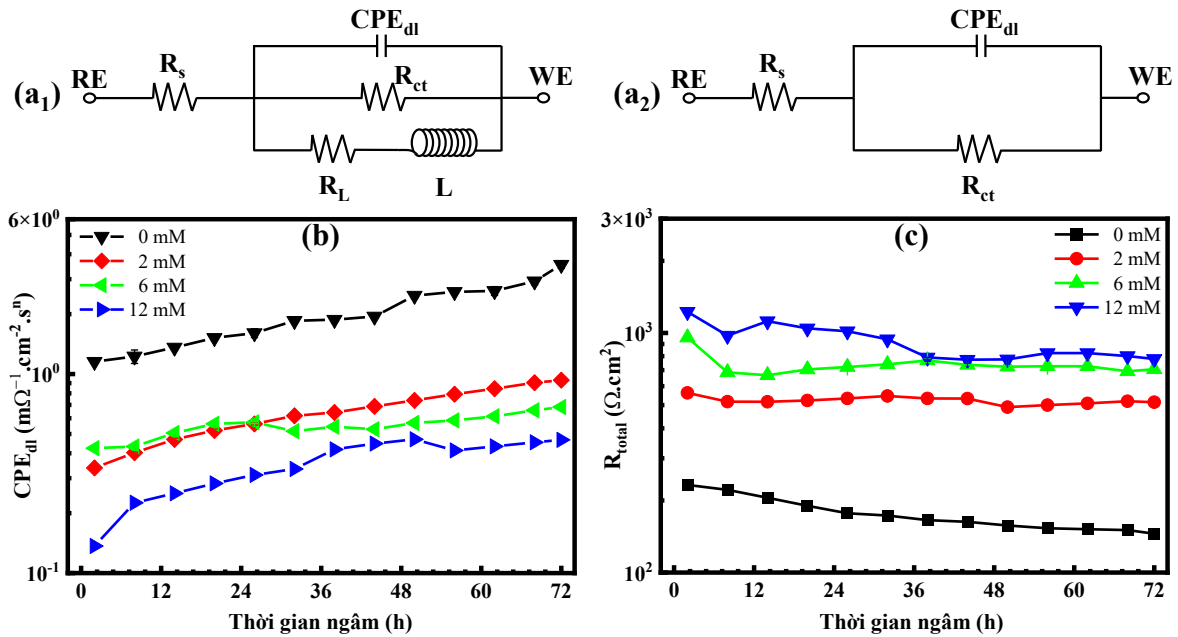
nhất và có xu hướng tăng dần khi nồng độ DN1 tăng. Điều này cho thấy sự có mặt của chất ức chế DN1 đã làm thay đổi đặc tính bề mặt thép mềm và quá trình điện hóa của hệ. Các liên kết hình thành giữa phân tử DN1 và bề mặt thép đã tạo nên lớp màng bảo vệ bền hơn. Như vậy, DN1 có khả năng hình thành lớp màng bảo vệ ổn định trên bề mặt thép, góp phần nâng cao hiệu quả chống ăn mòn cho thép trong môi trường khảo sát.



Hình 3.15. Kết quả phân tích phổ trở kháng điện hóa theo đồ thị Bode (góc pha - tần số) của thép mềm trong 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 với (a) 0, (b) 2, (c) 6 và (d) 12 mM DN1.

Các mạch điện tương đương (Hình 3.16(a)) được đề xuất để xác định các thông số điện hóa từ kết quả EIS của thép ngâm trong môi trường NaCl 0,01M và bão hòa khí CO_2 không có chất ức chế và có chất ức chế DN1. Trong đó, phần tử CPE được sử dụng do bề mặt điện cực không đồng nhất. Do đó, mạch điện bao gồm điện trở dung dịch (R_s), điện trở chuyển điện tích (R_{ct}) và phần tử pha không đổi (CPE_{dl}) để mô tả điện dung lớp điện kép không lý tưởng. Thành phần cuộn cảm R_L-L được bổ sung để mô tả vòng cảm kháng ở vùng tần số thấp, liên quan đến quá trình hấp phụ hoặc tái hòa tan các loài trung

gian. Các mạch này cho sai số fit nhỏ và phản ánh phù hợp các quá trình điện hóa của hệ nghiên cứu. Trong hầu hết các trường hợp được bổ sung DN1 vào dung dịch nghiên cứu, tín hiệu cảm kháng nhỏ dẫn đến phép thống kê về độ phù hợp chưa được tối ưu, quá trình phân tích đã sử dụng mạch Randle cơ bản không chứa cảm kháng (Hình 3.16(a₂)). Kết quả chỉ ra rằng hợp chất DN1 đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành lớp màng trên bề mặt thép, được biểu diễn bằng CPE_{dl} trong Hình 3.16(b). Cụ thể hơn, giá trị CPE_{dl} tỷ lệ nghịch với nồng độ DN1, nghĩa là khi tăng nồng độ DN1, mật độ điện tích trên mặt tiếp xúc của thép mềm giảm mạnh, chứng tỏ bề mặt thép ít khuyết tật hơn và được che phủ tốt bởi lớp màng bảo vệ.



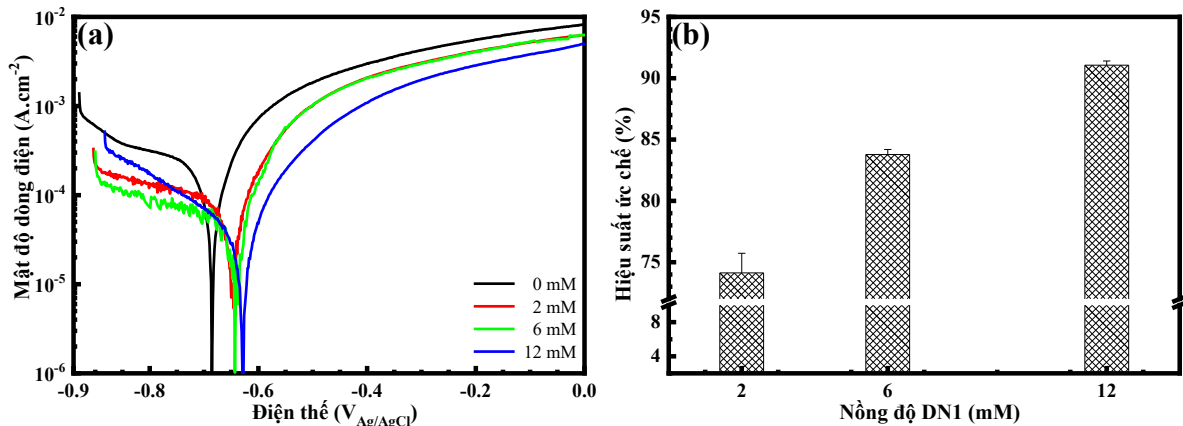
Hình 3.16. a) Mạch điện tương đương được áp dụng phân tích dữ liệu EIS của thép mềm ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với các nồng độ DN1 khác nhau; sự biến thiên của (b) giá trị CPE (CPE_{dl}) và (c) tổng trở (R_{total}) theo nồng độ DN1 và thời gian ngâm.

Hình 3.16(c) mô tả sự thay đổi giá trị tổng điện trở (R_{total}) của toàn hệ theo thời gian ngâm mẫu. Giá trị R_{total} tăng mạnh khi DN1 được thêm vào môi trường ăn mòn, là minh chứng hữu hiệu cho khả năng ức chế ăn mòn của DN1 đối với thép trong dung dịch nghiên cứu. Đối với các chứa chất ức chế DN1, R_{total} đạt giá trị lớn ở những giờ đầu, sau đó giảm nhẹ và ổn định, chứng tỏ lớp màng bảo vệ được hình thành ngay những giờ đầu và dần đạt trạng thái ổn định. Với nồng độ DN1 ở 12 mM, R_{total} đạt giá trị lớn nhất và CPE_{dl} đạt giá trị nhỏ nhất theo thời gian ngâm so với các trường hợp khác. Điều này là

do lớp màng bảo vệ hình thành ổn định trên bề mặt thép. Khi DN1 được đưa vào dung dịch ăn mòn, nó thể hiện sự tương tác với bề mặt thép làm giảm tốc độ ăn mòn và tăng giá trị tổng điện trở. Dễ dàng quan sát thấy giá trị trở kháng ban đầu cao trong những giờ đầu và giảm dần, cuối cùng ổn định theo thời gian. Điều này cho thấy độ bám dính mạnh và ổn định của lớp màng bảo vệ do DN1 tạo thành trên bề mặt thép. Kết quả chứng minh DN1 có khả năng ức chế ăn mòn tốt đối với thép mềm trong môi trường có chứa ion chloride và khí CO_2 .

3.3.2. Kết quả phân tích phân cực thế động

Phân tích phân cực thế động được thực hiện sau 72 giờ và kết quả được trình bày trong Hình 3.17. Hình 3.17(a) cho thấy đường cong PD và các thông số ăn mòn của thép mềm sau 72 giờ ngâm trong dung dịch ăn mòn và các thông số ăn mòn được tóm tắt trong Bảng 3.2. Tương tự kết quả phân cực thế động sau 24 giờ, khi kéo dài thời gian ngâm lên đến 72 giờ, thép mềm là vật liệu hoạt động mạnh trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 khi mật độ dòng điện tăng liên tục theo chiều dương của điện thế anode. Đồng thời, mật độ dòng ăn mòn và 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.



Hình 3.17. (a) Đường cong phân cực thế động của thép mềm sau 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 và (b) hiệu suất ức chế ăn mòn đối với ăn mòn thép mềm của DN1 ở các nồng độ khác nhau.

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. Ở nhánh anode - đặc trưng cho quá trình oxy hoá, các

đường cong có mật độ dòng điện giảm khi tăng nồng độ DN1. Đồng thời, các đường cong cathode của các mẫu bị ức chế cũng có mật độ dòng ăn mòn thấp hơn nhiều so với mẫu không bị ức chế, chứng tỏ rằng các phản ứng oxy khử bị hạn chế. Hơn nữa, khi nồng độ DN1 tăng, giá trị điện thế ăn mòn tăng so với mẫu không được bổ sung DN1 và không lệch quá 85 mV, cho thấy hợp chất DN1 thuộc loại chất ức chế hỗn hợp nhưng ưu tiên ức chế quá trình anode. Cụ thể, mật độ dòng ăn mòn và tốc độ ăn mòn của thép mềm trong các dung dịch được bổ sung $2 \div 12$ mM DN1 giảm dần từ $53,15 \pm 4,94$ xuống $18,36 \pm 1,06$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ và từ $0,51$ xuống $0,23$ mm/yr. Tương ứng, hiệu suất ức chế của DN1 ở các nồng độ này được trình bày trong Hình 3.17(b). Khi nồng độ DN1 ở 2 mM, hiệu suất ức chế ăn mòn đạt $67,87 \pm 5,66$ % và tăng lên $88,90 \pm 1,78$ % khi nồng độ đạt 12 mM. Quan sát này nhấn mạnh khả năng bảo vệ hiệu quả của hợp chất này đối với thép mềm, đặc biệt khi sử dụng ở nồng độ thích hợp – 12 mM DN1, phù hợp với dữ liệu EIS đã phân tích.

Bảng 3.2. Kết quả ngoại suy Tafel các đường cong phân cực thế động của thép mềm sau 72 giờ ngâm trong dung dịch không chứa và chứa hợp chất DN1.

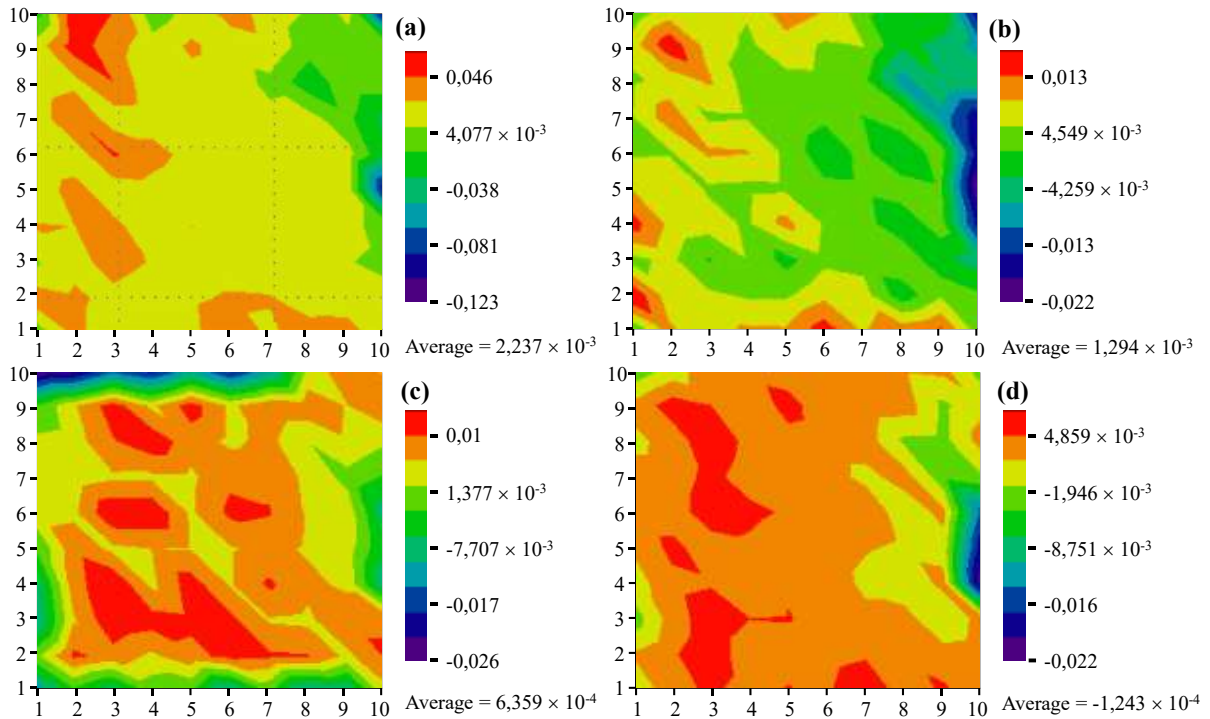
Nồng độ (mM)	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/decade)	$-\beta_c$ (mV/decade)	η (%)	Tốc độ ăn mòn (mm/yr)
0*	-689,5	$165,44 \pm 24,73$	138 ± 11	419 ± 64	-	0,97
2	-647,9	$53,15 \pm 4,94$	104 ± 6	270 ± 27	$67,87 \pm 5,66$	0,31
6	-641,1	$33,32 \pm 1,26$	79 ± 13	256 ± 7	$79,86 \pm 3,11$	0,20
12	-625,4	$18,36 \pm 1,06$	61 ± 6	94 ± 6	$88,90 \pm 1,78$	0,11

* Kết quả dùng làm tham chiếu cho tất cả các mẫu sử dụng chất ức chế trong 72 giờ

3.3.3. Kết quả phân tích đa điện cực

Phân tích đa điện cực WBE được sử dụng để cung cấp thêm thông tin về cơ chế ăn mòn cục bộ của thép mềm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂, cũng như khả năng ức chế ăn mòn của DN1 ở các nồng độ khác nhau. Bản đồ phân bố mật độ dòng galvanic được cung cấp bởi WBE được trình bày trong Hình 3.18. Kết quả cho thấy khi không được bổ sung có DN1 (Hình 3.18(a)), ăn mòn tập trung xung quanh vị trí (2,9) có

mật độ dòng galvanic tối đa $0,046 \text{ mA/cm}^2$, tạo nên sự chênh lệch mật độ dòng giữa các vị trí khác, thể hiện sự ăn mòn cục bộ nghiêm trọng xung quanh vị trí (2,9).



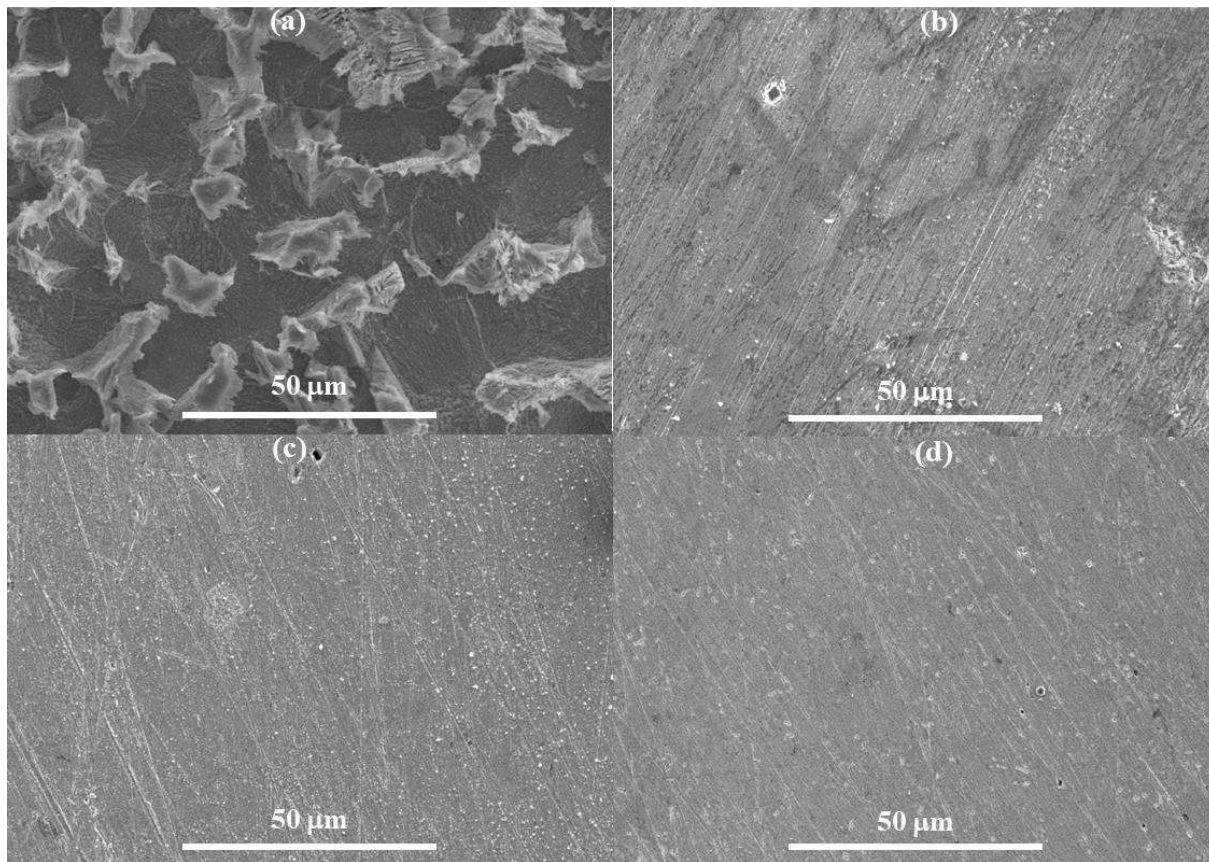
Hình 3.18. Sự phân bố mật độ dòng galvanic trên bề mặt thép mềm ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M bão hòa khí CO_2 (a) 0, (b) 2, (c) 6 và (d) 12 mM hợp chất DN1.

Khi DN1 được thêm vào dung dịch ăn mòn (Hình 3.18(b-d)), các vùng anode và cathode được phân bố đồng đều và ngẫu nhiên, chứng tỏ ăn mòn đồng đều xảy ra trên bề mặt thép với các giá trị mật độ dòng galvanic thấp và sự chênh lệch mật độ giữa anode và cathode giảm dần khi tăng nồng độ DN1. Bề mặt kim loại tích lượng điện tích dương lớn ($\text{Fe}^{\delta+}$) do quá trình hoà tan thép. Sự xuất hiện của DN1 làm giảm mạnh các phản ứng ăn mòn điện hóa tại các vị trí hoạt động, điều này có thể do các tương tác hoá học của nhóm hydroxyl với orbital 3d của Fe, tương ứng với giá trị trở kháng lớn ở những giờ đầu trong kết quả EIS ở trên. Từ các vị trí này, quá trình phát triển của lớp màng hữu cơ dần che phủ khắp bề mặt thép mềm, làm giảm mật độ dòng galvanic và trên bề thép mềm chỉ xảy ra ăn mòn đồng đều tại mật độ dòng galvanic trung bình thấp. Mật độ dòng galvanic trung bình giảm mạnh, đạt giá trị thấp nhất khi hợp chất DN1 đạt 12 mM ($-1,243 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$). Kết quả phân tích WBE chỉ ra rằng quá trình ăn mòn thép mềm trong môi trường NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 được hạn chế bởi hợp chất DN1. Việc bổ sung DN1 ngăn cản các vùng hoạt động, giúp phân tán sự phân bố anode và cathode

một cách ngẫu nhiên và không tạo hiện tượng anode nhỏ - cathode lớn, cũng như làm giảm mật độ dòng galvanic trên bề mặt thép. Do đó, kết quả cho thấy hợp chất DN1 thể hiện hiệu quả ức chế ăn mòn cao và tạo sự phân bố anode và cathode một cách ngẫu nhiên để duy trì ăn mòn đồng đều trên bề mặt thép ở tốc độ thấp hơn rất nhiều khi so sánh với kết quả thu được trong hệ không có chất ức chế DN1.

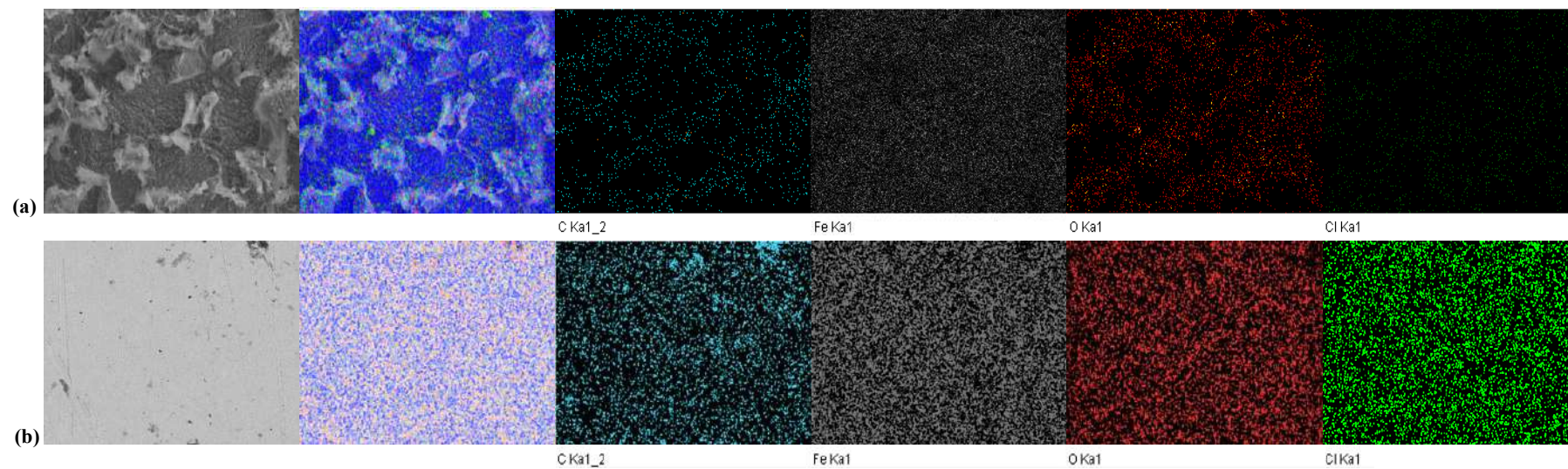
3.3.4. Kết quả phân tích bề mặt

Hình 3.19 trình bày kết quả phân tích SEM của bề mặt thép sau 72 giờ ngâm trong dung dịch bão hòa CO_2 chứa NaCl 0,01 M khi không được bổ sung và bổ sung DN1 ở các nồng độ khác nhau. Cụ thể, khi không có hợp chất DN1, bề mặt của thép mềm bị bong tróc và phá hủy mạnh làm lộ ra các ranh giới hạt trong hợp kim như thể hiện trong Hình 3.19(a). Điều này được củng cố thông qua kết quả EDS ở Hình 3.20(a), kết quả cho thấy nguyên tố C phân bố trên các vảy tại ranh giới hạt của thép lộ ra sau 72 giờ ăn mòn. Xung quanh ranh giới hạt, tương ứng với các vị trí không hoàn hảo, nguyên tố O và Cl tập trung nhiều và hình thành các sản phẩm ăn mòn. Với tính chất xốp, dễ gãy vỡ cũng như giải hấp khỏi bề mặt khi thời gian ngâm mẫu tăng lên đến 72 giờ làm xuất hiện các ranh giới hạt như đã trình bày. Điều này phản ánh sự tiếp xúc trực tiếp giữa các phân tử gây ăn mòn có sẵn trong dung dịch với bề mặt thép, dẫn đến sự phá vỡ các liên kết trong cấu trúc kim loại. Khi thêm 2 mM DN1 vào dung dịch ăn mòn, các vết xước bề mặt và một số vết rỗ xuất hiện (Hình 3.19(b)), điều đó có nghĩa là hợp chất này có khả năng bảo vệ thép khỏi môi trường ăn mòn và các ranh giới hạt không còn xuất hiện, cho thấy mức độ che phủ tốt của lớp màng hữu cơ trên bề mặt thép. Khi nồng độ DN1 tăng lên 6 và 12 mM, các vết rỗ được hạn chế đáng kể và bề mặt kim loại xuất hiện nhiều vết kết tụ hơn như thể hiện trong Hình 3.19(c và d). Điều này là do sự hình thành lớp màng bảo vệ bằng cách hấp phụ phân tử DN1 tại các vị trí hoạt động của thép ở những giai đoạn đầu và phát triển dần sau đó. Thêm nữa, khi quan sát kết quả EDS ở Hình 3.20(b), sự tập trung dày đặc các nguyên tố C và O, chứng tỏ sự lắng đọng của phân tử hữu cơ trong cấu trúc của DN1 bao gồm nhóm allyl, vòng thơm và nhóm hydroxyl. Đặc biệt là vị trí cục bộ xuất hiện nhiều nguyên tố Cl tương ứng với sự tập trung của nguyên tố C, phản ánh khả năng khơi mào quá trình tạo màng từ các vị trí hoạt động ăn mòn cục bộ mạnh gây ra bởi ion chloride, cũng như xác nhận khả năng ức chế ăn mòn của hợp chất DN1.



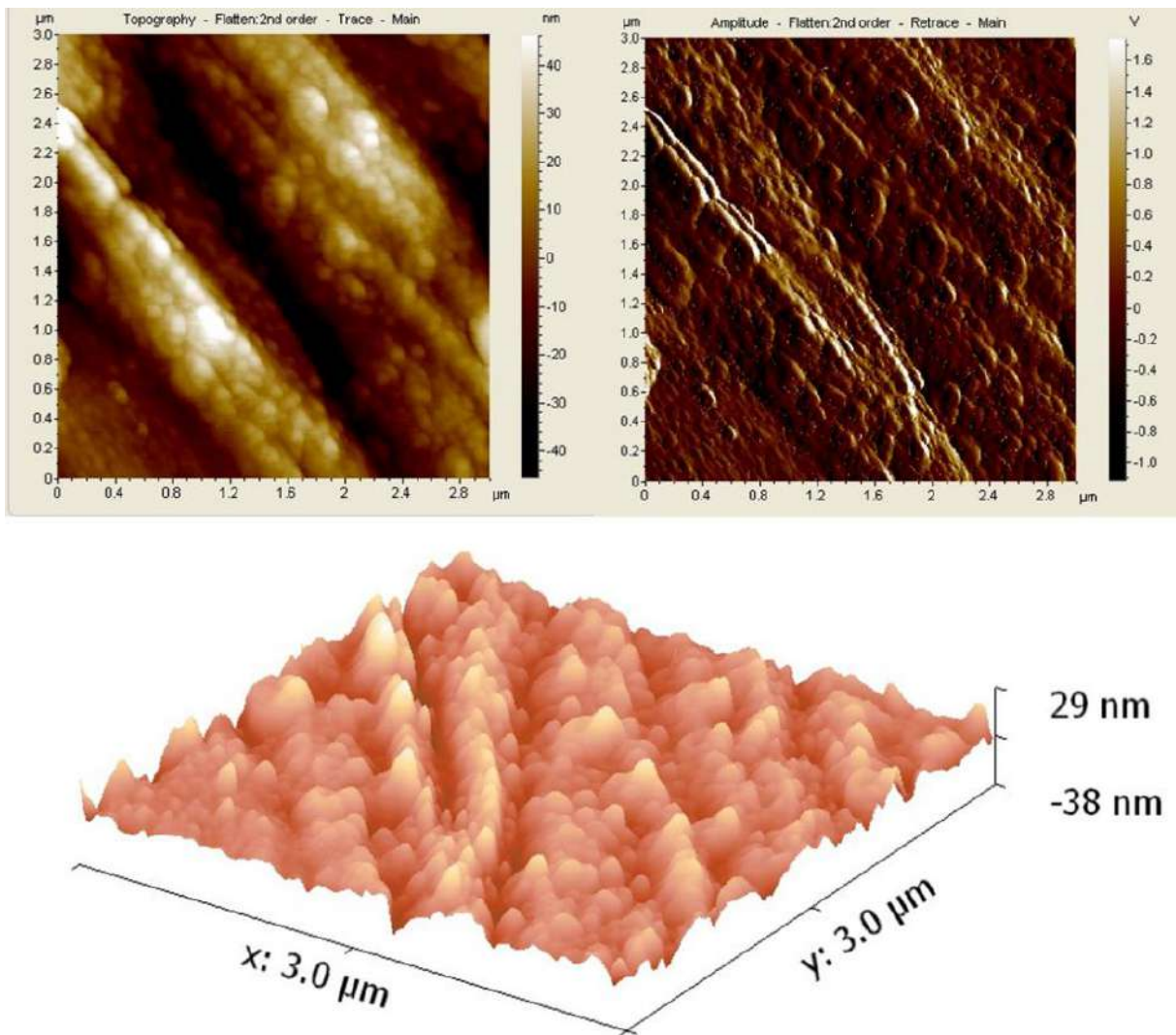
Hình 3.19. Hình thái bề mặt thép mềm sau 72 giờ ngâm dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ khi không có (a) và có hợp chất DN1 với các nồng độ khác nhau (b) 2 mM, (c) 6 mM và (d) 12 mM.

Thông tin về hình thái của lớp màng được hình thành trên bề mặt thép mềm trong dung dịch nghiên cứu được bổ sung 12 mM DN1 được thể hiện thông qua kết quả AFM (Hình 3.21). Kết quả phân tích cho thấy cấu trúc bề mặt mẫu có sự biến thiên rõ rệt về độ cao, thể hiện qua ảnh địa thế (topography), biên độ đầu dò (amplitude) và ảnh ba chiều (3D). Ở ảnh địa thế bề mặt và 3D, bề mặt xuất hiện các vùng gồ ghề xen kẽ với các rãnh sâu, cho thấy mức độ ăn mòn không đồng đều. Giá trị chênh lệch chiều cao dao động trong khoảng từ -38 nm đến $+29$ nm, phản ánh đặc trưng bề mặt tương đối đồng đều, có độ nhám tương đối thấp, với độ nhám hiệu dụng khoảng 6,6 nm.



Hình 3.20. Ảnh SEM-EDS mapping cho thấy sự phân bố nguyên tố trên bề mặt thép mềm sau 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ khi (a) không chứa và (b) chứa 12 mM hợp chất DN1.

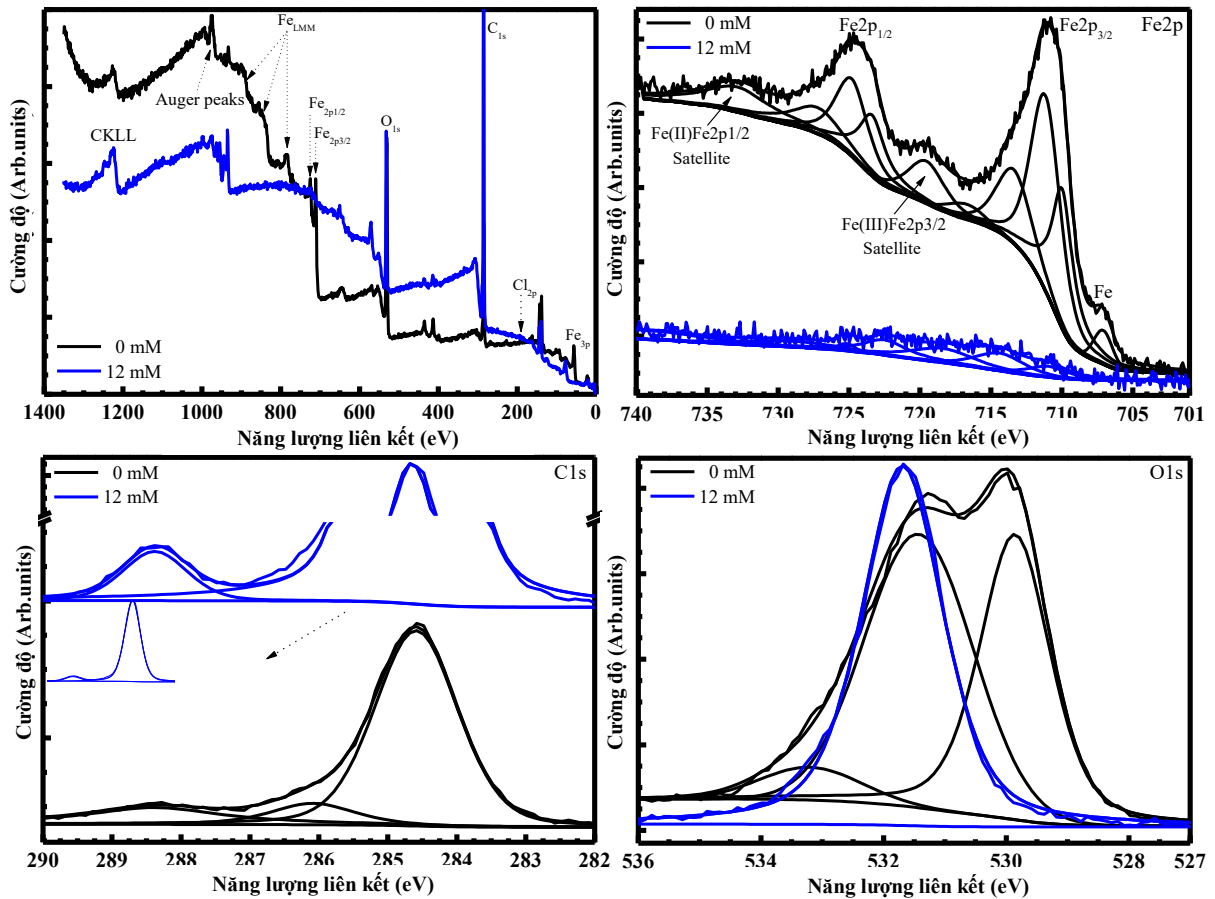
Ngoài ra, kết quả biên độ dao động của đầu dò cho thấy có những dải sáng - tối xen kẽ, đặc biệt dọc theo hướng chéo của ảnh và một số vùng sáng nổi bật thể hiện cho biên độ dao động cao, trong khi vùng tối hơn thể hiện biên độ thấp, phản ánh rằng biên độ dao động của đầu dò không ổn định và thay đổi mạnh theo vị trí quét, có thể liên quan đến quá trình hình thành các cụm hạt kết tinh hoặc lớp màng không đồng nhất. Dưới dạng ảnh 3D, cấu trúc bề mặt thể hiện rõ các đỉnh và rãnh phân bố ngẫu nhiên, cho thấy quá trình hình thành lớp phủ chưa đồng đều trên toàn bộ bề mặt. Như vậy, kết quả AFM cho thấy bề mặt mẫu có độ nhám tương đối và cấu trúc màng hấp phụ không đồng nhất, đặc trưng cho sự hình thành các hạt hoặc lớp sản phẩm trên bề mặt thép.



Hình 3.21. Kết quả AFM về hình thái bề mặt thép mềm sau khi ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa CO₂ có 12 mM hợp chất DN1.

Tiếp theo, thành phần lớp màng bảo vệ hình thành trên bề mặt thép được phân tích bằng XPS trên hai mẫu thép sau 72 giờ ăn mòn trong dung dịch nghiên cứu chứa 0 và 12 mM DN1. Các đỉnh chính như thể hiện trong Hình 3.22, được phát hiện trong phổ tổng đối với cả mẫu bị ức chế và không bị ức chế là Fe 2p, O 1s, C 1s và tương ứng với các đỉnh Auger Fe_{LMM} ở $800 \div 950$ eV, O_{KLL} ở 1000 eV, C_{KLL} ở 1250 eV. Các đỉnh O và C rõ rệt và có cường độ cao hơn trong thép ngâm trong hệ chứa ức chế DN1 so với bề mặt thép không bị ức chế. Kết quả chỉ ra sự hiện diện của các liên kết cơ bản trong cấu trúc DN1 trên bề mặt thép, khẳng định thành phần lớp màng bảo vệ hình thành từ các phân tử DN1. Cụ thể, cường độ của các đỉnh Fe 2p rất thấp (không đáng kể khi so sánh với kết quả của bề mặt thép không bị ức chế) được quan sát trong hệ được bổ sung DN1. Đặc biệt, sự hiện diện của đỉnh Fe 3p ở 50 eV chỉ ra sự tồn tại của liên kết kim loại Fe-Fe trong bề mặt thép ngâm trong dung dịch không có chất ức chế, điều này cho thấy chất nền thép được quan sát sau 72 giờ ăn mòn. Phổ quét hẹp của bề mặt thép trong môi trường không có DN1 chỉ ra sự hiện diện của các sản phẩm ăn mòn, cụ thể là phổ Fe 2p_{1/2} bao gồm các đỉnh đối với FeOOH ở các mức năng lượng lần lượt là 724, 725 và 728 eV. Các đỉnh của Fe 2p_{3/2} được quan sát thấy ở 710, 712 và 713 eV liên quan đến sản phẩm FeCO₃ và FeO. Ngược lại với sự hiện diện của các sản phẩm sắt khi không có chất ức chế ăn mòn, cường độ đỉnh của Fe 2p giảm mạnh khi bổ sung 12 mM DN1 vào dung dịch nghiên cứu, chứng tỏ lượng sản phẩm ăn mòn của sắt giảm. Kết quả cho thấy một vài đỉnh có cường độ rất nhỏ tại 713 và 723 eV, là do sản phẩm của quá trình tương tác giữa các phân tử DN1 với bề mặt thép. Khi so sánh với kết quả phân tích XPS của bề mặt thép trong dung dịch không chứa chất ức chế, các đỉnh của Fe quan sát trên kết quả phân tích của bề mặt thép nhúng trong dung dịch chứa chất ức chế là rất thấp. Đặc biệt, các đỉnh của Fe(II)Fe 2p_{1/2} và Fe(III)Fe 2p_{3/2} rất nhỏ, chứng tỏ sản phẩm ăn mòn hình thành trên bề mặt thép là rất ít. Phổ C 1s cho thấy hai đỉnh hydroxychavicol hấp phụ trên bề mặt thép đã được quan sát. Đỉnh ở 284,4 eV tương ứng với liên kết C-C hoặc C-H, trong khi đỉnh ở 288,4 eV tương ứng với liên kết C-O, phù hợp với đỉnh lớn trong phổ O 1s tại 531 eV. Các đỉnh này có cường độ lớn hơn các đỉnh ở bề mặt thép nhúng trong dung dịch không có chất ức chế, chứng minh DN1 đóng góp vào lớp bảo vệ hình thành trên bề mặt thép. Ngoài ra, tín hiệu đỉnh tại 286,2 eV không xuất hiện trong kết quả của bề mặt thép bị ức chế, cho thấy sự vắng mặt của liên kết C-Fe ban đầu và sản phẩm ăn mòn sắt carbonate. Lượng sản phẩm oxide/hydroxide trên bề mặt thép giảm tương ứng với lượng oxygen giảm đã thể hiện trong phổ O 1s. Khi không có chất ức chế, phổ O 1s biểu hiện ba đỉnh trong phạm vi $529 \div 533$ eV tại 529,7, 531,2 và 533,3 eV,

tương ứng với các đỉnh của O^{2-} , OH^- và $O-C$, phù hợp với đỉnh của oxide sắt (II) và oxide sắt (III) trong phổ Fe 2p. Khi được bổ sung DN1 vào dung dịch nghiên cứu, phổ O 1s chỉ hiện thị một đỉnh lớn, tương ứng với các đỉnh dịch chuyển của OH^- và $O-C$. Những kết quả này khá phù hợp với việc DN1 kết hợp với kim loại và/hoặc điện tích dương tích tụ trên bề mặt thép và tự tạo thành màng chứa hỗn hợp vô cơ và hữu cơ, lớp màng này ngăn chặn bề mặt thép tiếp xúc trực tiếp với dung dịch, kết quả làm giảm mạnh tốc độ ăn mòn của thép trong dung dịch nghiên cứu.

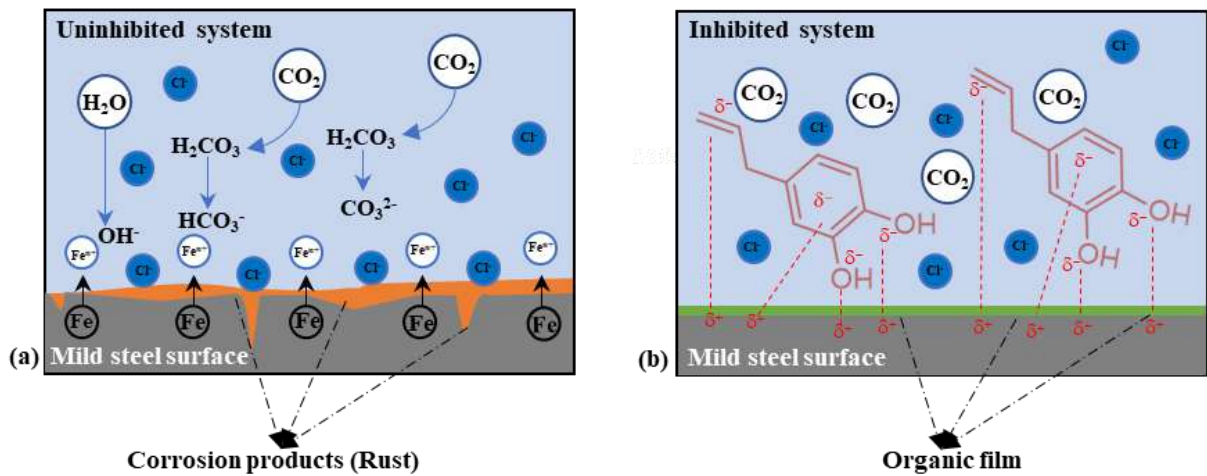


Hình 3.22. Kết quả phân tích XPS của bề mặt thép mềm khi ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 khi không chứa và chứa 12 mM hợp chất DN1.

3.3.5. Cơ chế ức chế ăn mòn

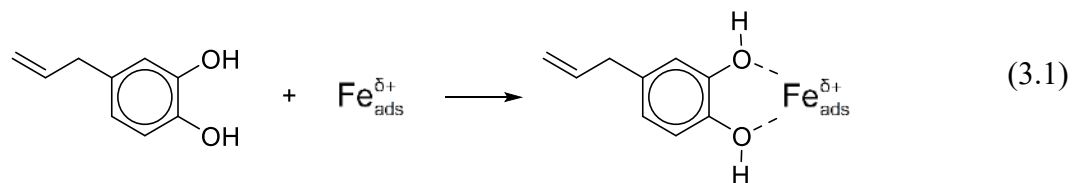
Khi thép tiếp xúc với dung dịch NaCl 0,01 M bão hòa khí CO_2 , thép bị ăn mòn nhanh chóng, dẫn đến hư hỏng bề mặt nghiêm trọng, như được mô tả trong Hình 3.23(a). Quá trình ăn mòn xảy ra do sự chênh lệch điện thế trên bề mặt không đồng nhất của thép, tạo thành vô số vùng cathode và anode. Các phản ứng anode liên quan đến phản ứng hòa tan sắt, tạo ra cation Fe^{2+} và các electron di chuyển từ vùng anode sang vùng cathode. Tại

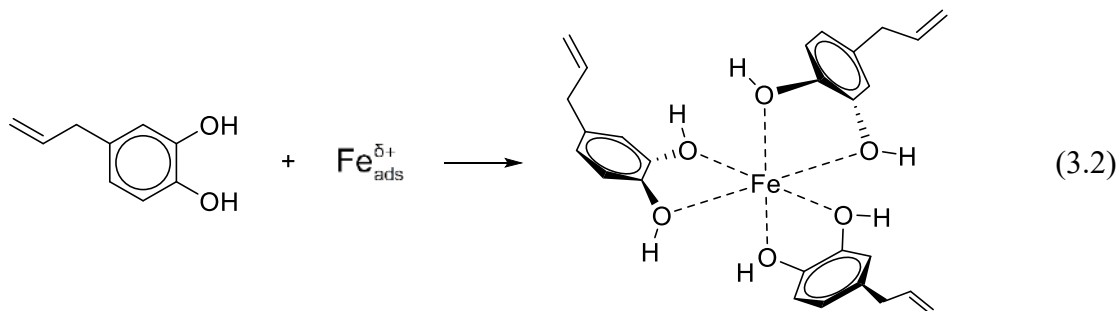
vùng cathode, H_2CO_3 nhận các electron này và tạo ra các anion HCO_3^- , CO_3^{2-} và OH^- . Một số ion Fe^{n+} hòa tan trong dung dịch, trong khi những chất khác thủy phân và/hoặc kết hợp với các anion, tạo thành lớp gỉ trên bề mặt thép bao gồm các oxide, hydroxide và muối carbonate của sắt. Về mặt hình thái, khi tăng thời gian ngâm lên đến 72 giờ, các sản phẩm của sắt nói trên giải hấp và thoát khỏi bề mặt chất nền, làm lộ bề mặt kim loại nền và lộ ra các pha liên kim tại ranh giới hạt như kết quả SEM trong Hình 3.19(a). Đồng thời, khả năng xâm nhập và tập trung cục bộ của các ion chloride thúc đẩy mạnh quá trình ăn mòn cục bộ. Các phản ứng ăn mòn diễn ra trên bề mặt thép như đã được trình bày ở phần trước (phương trình 1.1 – 1.8).



Hình 3.23. Hình ảnh cơ chế ức chế ăn mòn của thép mềm trong dung dịch bão hòa khí CO_2 chứa NaCl 0,01 M và cơ chế ức chế ăn mòn của hợp chất DN1.

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 (phương trình 3.1 – 3.2), 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 (Hình 3.19(b-d) và Hình 3.20(b)).





Sau đó, sự phát triển của lớp màng sang các vùng anode và cathode lân cận thông qua lực Val der Waals 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. Bên cạnh đó, các ion Cl^- đã hấp phụ trên bề mặt thép có thể đóng vai trò trung gian của tương tác giữa bề mặt kim loại và các phân tử hydroxychavicol. Từ đó, các ion chloride này có thể điều chỉnh điện tích và tính chất hấp phụ của bề mặt thép, từ đó hỗ trợ sự tiếp cận và định hướng hấp phụ của hợp chất DN1 tại bề mặt thép. Do đó, với các tương tác vật lý kém bền, theo thời gian các vị trí phát triển màng dần giải hấp, dẫn tới tổng điện trở của hệ giảm cho đến khi hầu như chỉ còn lại các tương tác hoá học tại các anode hoạt động ban đầu. Thực tế, kết quả PD cũng chỉ ra rằng, DN1 thể hiện khả năng ức chế hỗn hợp anode-cathode nhưng ưu tiên ức chế các quá trình anode. Như vậy, dù hiệu suất ức chế ăn mòn của DN1 khá cao và đạt $88,90 \pm 1,78\%$ ở 12 mM, với tốc độ ăn mòn chỉ còn 0,23 mm/yr so với 0,97 mm/yr của mẫu thép không bị ức chế trong môi trường NaCl 0,01 M và bão hoà khí CO_2 , lớp màng quan sát được có độ nhám và độ gồ ghề tốt. Đặc tính này đã hỗ trợ ức chế quá trình ức chế ăn mòn cục bộ, đồng thời kiểm soát cơ chế tạo màng so với việc sử dụng cao chiết lá trà không. Như vậy, hợp chất DN1 được chứng minh là một chất ức chế ăn mòn có hiệu quả cao đối với thép mềm trong môi trường bão hòa khí CO_2 chứa NaCl 0,01 M, với hiệu suất tương đương hoặc vượt trội so với nhiều chất ức chế hữu cơ đã được công bố (phụ lục 9). Đặc biệt, các hợp chất được công bố là những hợp chất hữu cơ tổng hợp qua nhiều giai đoạn, chi phí cao và vấn đề về tính “xanh” trong quy trình tổng hợp luôn là vấn đề đáng lo ngại. Trong khi đó, với nguồn gốc tự nhiên, hợp chất DN1 - tinh chất phân lập từ cao chiết thực vật lần đầu tiên được ứng dụng để bảo vệ thép mềm trong môi trường bão hòa khí CO_2 chứa NaCl 0,01 M. Tuy nhiên vẫn tồn đọng bất cập liên quan đến bảo vệ cathode trong quá trình ứng dụng DN1 làm chất ức chế ăn mòn. Do đó, để có một hệ chất ức chế (nguồn gốc từ lá trà không) toàn diện (ức chế cả quá trình anode và cathode), cần có sự phối hợp giữa hợp chất DN1 - đóng vai trò chính trong bảo vệ anode và một tác nhân nào đó có khả năng bảo vệ cathode hiệu quả.

3.4. Kết quả thử nghiệm khả năng giảm thiểu ăn mòn của muối chloride đất hiếm

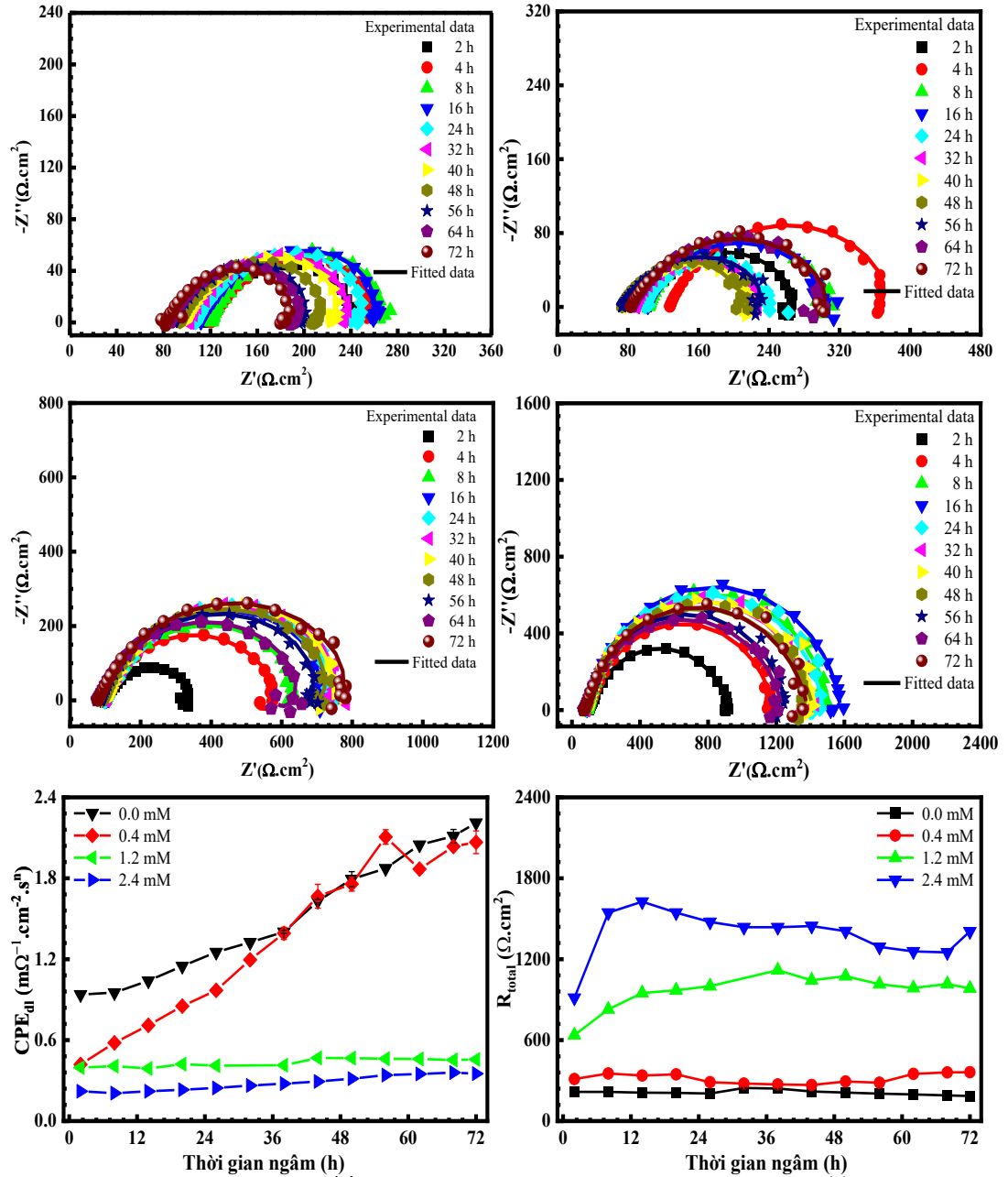
Với hàm lượng lớn trong cao chiết lá trầu không và các thuộc tính điện hoá phù hợp, hợp chất DN1 đã được chứng minh là chất ức chế ăn mòn hiệu quả đối với thép trong môi trường chứa ion chloride và bão hòa khí CO₂, tuy nhiên DN1 vẫn tồn tại những yếu điểm cần được khắc phục. Hợp chất này có khả năng ức chế hỗn hợp anode-cathode nhưng thiên về ức chế anode, khi lớp màng bảo vệ được hình thành tại các vị trí anode và sau đó lan dần sang vùng lân cận. Tuy nhiên, lớp màng phát triển theo cơ chế này thường kém bền tại các vị trí cathode do các tương tác vật lí. Do đó, việc kết hợp hợp chất DN1 với các chất ức chế có cơ chế ưu tiên ức chế phản ứng cathode sẽ là hướng giải quyết những bất cập còn tồn tại. Trong luận án này, chất ức chế ăn mòn ưu tiên ức chế quá trình cathode được lựa chọn là các muối đất hiếm REMCl₃ (REM = La, Ce, Pr). Trước hết, các ion kim loại đất hiếm dễ bị thủy phân trong môi trường điện li để tạo thành các kết tủa hydroxide/oxide của kim loại đất hiếm, những hợp chất này có xu hướng hình thành tại vị trí cathode – nơi pH cục bộ cao hơn, từ đó có thể lấp đầy khuyết tật và che phủ các vùng cathode. Vì vậy, để làm rõ mối quan hệ điện hóa của các ion đất hiếm La, Ce và Pr – ba nguyên tố đầu tiên trong dãy lanthanide và hiện chưa có nhiều nghiên cứu – sẽ được thử nghiệm và đánh giá vai trò của chúng trong việc ức chế ăn mòn đối với thép trong dung dịch CO₂ bão hòa chứa NaCl 0,01 M.

3.4.1. Kết quả phân tích điện hóa

Để nghiên cứu tác động của các muối đất hiếm (REMCl₃) đến tính chất điện hóa của thép mềm trong suốt 72 giờ ngâm trong dung dịch ăn mòn khi không và có các muối kim loại đất hiếm, cụ thể là LaCl₃, CeCl₃, PrCl₃, phương pháp EIS được tiến hành và biểu thị thông qua biểu đồ Nyquist như được trình bày lần lượt trong Hình 3.24 – 3.26 và Phụ lục 2 – 7. Biểu đồ Nyquist thể hiện xu hướng tăng hay 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. Trước hết, trong trường hợp mẫu không chứa muối đất hiếm REMCl₃ (Hình 3.24(a) – 3.26(a)), hình bán nguyệt đơn có đường kính nhỏ, tương ứng với giá trị trở kháng thấp và tốc độ ăn mòn cao. Kết quả cho thấy quá trình truyền điện tích xảy ra nhanh chóng trên bề mặt thép. Ngoài ra, kết quả phân tích EIS đều cho thấy có xuất hiện phản cảm ứng ở tần số thấp, liên quan đến phản ứng khử proton trong các quá trình hấp phụ và sự tồn tại của các sản phẩm trung gian biến đổi liên tục trên bề mặt chất nền [127,128]. Ban đầu, bán kính hình bán nguyệt tăng trong 8 giờ đầu tiên, sau đó giảm dần ở những giờ tiếp theo. Đường kính hình bán nguyệt tăng

nhẹ do sự hình thành của sản phẩm oxide/hydroxide/carbonate của sắt hình thành trên bề mặt thép, một phần cản trở sự tấn công của các tác nhân ăn mòn trong dung dịch đến bề mặt vật liệu, dẫn đến việc duy trì tổng trở cao trong một khoảng thời gian. Tuy nhiên theo thời gian ngâm, lớp sản phẩm ăn mòn này không bền và kém ổn định, dễ dàng giải hấp do tác động của phản ứng thoát khí hydrogen. Sự tấn công liên tục của các ion ăn mòn duy trì phản ứng điện hóa xảy ra trên mặt thép làm giảm khả năng bảo vệ, tức giảm kích thước đường kính hình bán nguyệt. Từ đó, cơ chế ăn mòn của thép có thể được suy ra từ việc hấp phụ các tác nhân gây ăn mòn trong dung dịch, dẫn đến việc hòa tan sắt và tích tụ đáng kể các cation kim loại trên giao diện bề mặt vật liệu, làm giảm tốc độ ăn mòn và tăng giá trị trở kháng. Sự hình thành và hòa tan các sản phẩm trong suốt 72 giờ là nguyên nhân gây ra đường kính các hình bán nguyệt giảm, biểu thị tốc độ phản ứng hòa tan ở mức cao. Khi thêm các muối kim loại đất hiếm vào dung dịch ăn mòn có chứa NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ (Hình 3.24-3.26(b-d)), bán kính của các hình bán nguyệt có xu hướng tăng theo thời gian ngâm, cho thấy các muối đất hiếm REMCl₃ có tác dụng giảm thiểu đáng kể quá trình ăn mòn.

Đầu tiên, đối với muối kim loại đất hiếm LaCl₃, các vòng bán nguyệt trong biểu đồ Nyquist mở rộng hơn, đặc biệt là ở 2,4 mM, cho thấy lớp bảo vệ bao phủ hiệu quả lên bề mặt thép, ngăn chặn sự tấn công của các ion ăn mòn trong môi trường nghiên cứu. Độ ổn định và độ bền của lớp màng bảo vệ cũng được chứng minh bằng sự gia tăng các giá trị trở kháng với thời gian ngâm dài hơn và nồng độ chất ức chế cao hơn, dao động từ 0,4 đến 2,4 mM LaCl₃. Ngoài ra, quá trình ăn mòn của thép mềm trong trường hợp bị ức chế bởi LaCl₃ phù hợp với các mô hình Randle cơ bản và một số trường hợp sử dụng thêm tham số (L và R_L) để tối ưu hóa sai số trong quá trình phù hợp kết quả phân tích EIS [129,130]. Các dữ liệu về CPE_{dl} và R_{total} được trình bày trong Hình 3.24(e và f). Khi LaCl₃ được thêm vào môi trường ăn mòn với nồng độ tăng từ 0,4 đến 2,4 mM, giá trị CPE_{dl} giảm (Hình 3.24(e)) trong khi giá trị R_{total} tăng (Hình 3.24(f)). Điều này cho thấy ở nồng độ chất ức chế cao, các phản ứng điện hóa xảy ra tại giao diện điện cực - chất điện phân giảm do sự hình thành lớp bảo vệ có chứa hợp chất REM. Cụ thể, giá trị CPE_{dl} giảm khi tăng nồng độ LaCl₃ phản ánh tính dung kháng cao của lớp màng bảo vệ và sự giảm điện dung lớp điện tích kép, tức là bề mặt ổn định hơn, ít khuyết tật hơn thay vì tập hợp nhiều điện tích và ion gây ăn mòn nhờ sự hấp phụ thuận lợi các sản phẩm gốc hợp chất REM trên bề mặt thép.

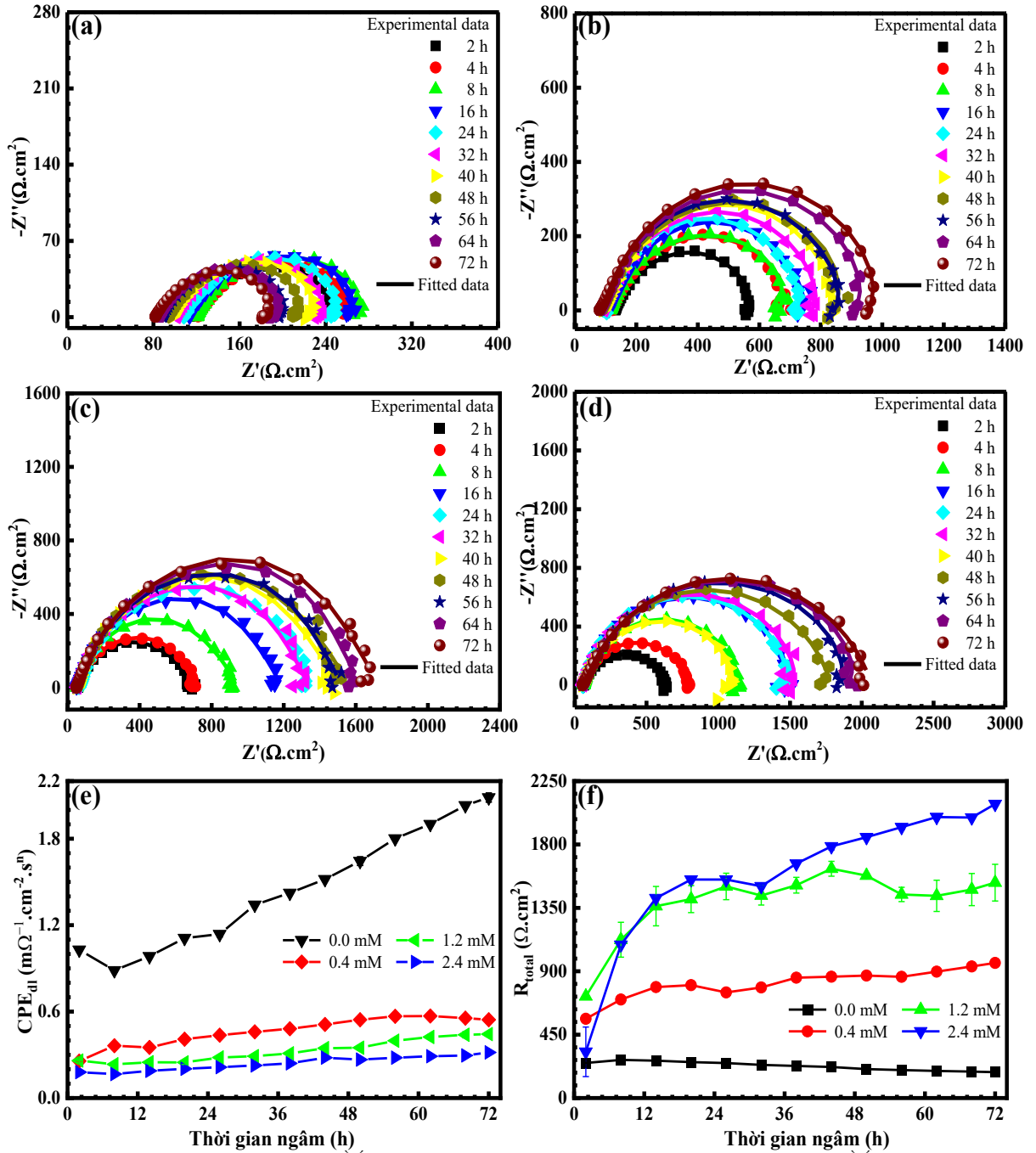


Hình 3.24. Kết quả phân tích tổng trở điện hóa theo đồ thị Nyquist của thép mềm trong 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với (a) 0; (b) 0,4; (c) 1,2; (d) 2,4 mM LaCl₃ và sự biến thiên của thông số (e) CPE_{dl} và (f) R_{total} theo thời gian.

Hiệu quả ức chế ăn mòn được cải thiện khi R_{total} tăng và phù hợp với độ lớn của các hình bán nguyệt trong biểu đồ Nyquist đã mô tả. Điều này chỉ ra rằng bề mặt thép được bảo vệ hiệu quả hơn ở nồng độ chất ức chế cao. Hơn nữa, khi thời gian ngâm tăng lên, giá trị R_{total} cho thấy những biến động nhỏ nhưng vẫn tương đối ổn định và duy trì ở mức điện trở cao, minh chứng cho độ bền của lớp bảo vệ trong việc hạn chế quá trình

truyền điện tích trên bề mặt thép. Đối với trường hợp khi thêm CeCl_3 vào dung dịch nghiên cứu, hình bán nguyệt ở Hình 3.25(b–d) cũng có độ lớn được cải thiện đáng kể từ nồng độ $0,4 \div 2,4 \text{ mM}$. Điều này cho thấy có lớp màng bảo vệ hình thành trên bề mặt thép từ sản phẩm phản ứng thủy phân của Ce lên bề mặt thép thay vì quá trình hòa tan sắt. Theo thời gian ngâm 72 giờ, đường kính của hình bán nguyệt có sự gia tăng đáng kể. Điều này chứng tỏ tính ổn định và khả năng chống ăn mòn hiệu quả của hệ thống có chứa chất ức chế CeCl_3 do hình thành lớp bảo vệ chắc chắn và dính chặt trên bề mặt thép từ chất ức chế CeCl_3 .

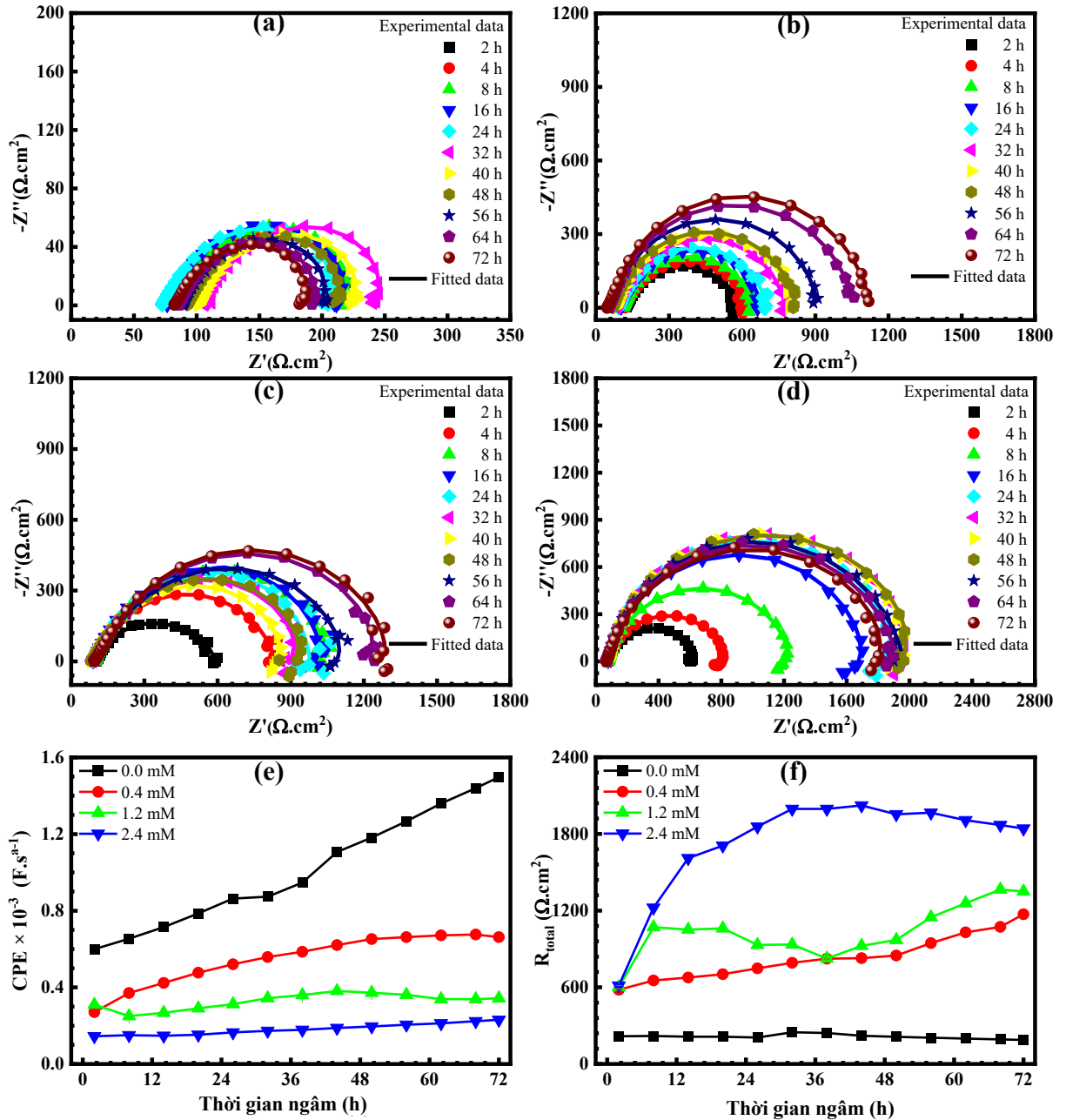
Hình 3.25(e và f) cho thấy sự biến thiên của giá trị CPE_{dl} và R_{total} ở các trường hợp không được bổ sung và được bổ sung CeCl_3 với các nồng độ khác nhau. Rõ ràng khi thép mềm ngâm trong dung dịch không có chất ức chế, CPE_{dl} đạt đến giá trị cao nhất và tăng theo thời gian ngâm, cho thấy lớp sản phẩm ăn mòn bị phân hủy do bề mặt kim loại bị hòa tan dưới sự tấn công của các ion gây ăn mòn. Ngược lại với xu hướng giá trị CPE_{dl} trên, lớp màng bảo vệ có tổng điện trở R_{total} cao hơn, phản ánh khả năng ngăn chặn sự di chuyển và tương tác của các ion gây ăn mòn với bề mặt kim loại, thể hiện hiệu suất ức chế tốt hơn. Trong giờ đầu tiên và giờ thứ hai, tổng điện trở của tất cả các trường hợp gần như tương tự nhau, trong khi chúng có xu hướng tăng theo thời gian ngâm. Điều này có thể dự đoán rằng lớp màng bắt đầu hình thành sau khoảng 3-4 giờ, đặc biệt là ở $2,4 \text{ mM}$ CeCl_3 khi giá trị này tăng lên đáng kể. Xu hướng này cho thấy khả năng thiết lập một kháng dung của lớp tích điện kép, cản trở và ngăn chặn hiệu quả phản ứng ăn mòn điện hóa trên bề mặt thép khi thêm CeCl_3 vào dung dịch ăn mòn. Trong Hình 3.25(f), các thay đổi của giá trị điện trở tổng (R_{total}) được mô tả liên quan đến cả thời gian ngâm và nồng độ chất ức chế. Khi chất ức chế được đưa vào môi trường ăn mòn, lớp màng bảo vệ dần được hình thành, đạt được độ phủ đồng đều hơn trên bề mặt thép và chống lại sự tấn công của các tác nhân gây ăn mòn. Điều này được chứng minh bằng những quan sát thấy được trong giá trị điện trở tổng tăng khi tăng nồng độ chất ức chế. Với nồng độ CeCl_3 là $2,4 \text{ mM}$, R_{total} đạt giá trị cao nhất và CPE_{dl} đạt giá trị nhỏ nhất theo thời gian ngâm so với các trường hợp khác. Điều này chứng tỏ có sự tương tác giữa các chất kết tủa chứa Ce và bề mặt thép, dẫn đến sự hình thành một lớp màng chắc lên bề mặt thép. Lớp màng này ngăn chặn hiệu quả sự tấn công của tác nhân ăn mòn lên bề mặt thép.



Hình 3.25. Kết quả phân tích tổng trở điện hóa theo đồ thị Nyquist của thép mềm trong 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với (a) 0; (b) 0,4, (c) 1,2; (d) 2,4 mM CeCl₃ và sự biến thiên của thông số (e) CPE_{dl} và (f) R_{total} theo thời gian.

Hình 3.26(b-d) biểu diễn kết quả Nyquist của thép mềm khi ngâm trong dung dịch NaCl bão hòa CO₂ trong 72 giờ có chứa các nồng độ PrCl₃. Đường kính hình bán nguyệt trong các dung dịch nghiên cứu có chứa 0,4 mM và 1,2 mM PrCl₃ vẫn tăng đều đặn và duy trì ở giá trị cao trong vòng 72 giờ ngâm, cho thấy khả năng chống ăn mòn của thép

trong dung dịch nghiên cứu. Đặc biệt, đường kính hình bán nguyệt trong vòng 32 giờ tại 2,4 mM PrCl_3 trong dung dịch NaCl bão hòa CO_2 tăng đều. Sau đó, kích thước các hình bán nguyệt giữ ổn định cho đến 48 giờ, sau đó giảm nhẹ trong những giờ tiếp theo. Tuy nhiên, tổng điện trở vẫn có giá trị cao, điều này cho thấy lớp màng bảo vệ tốt. Biểu đồ Bode của các trường hợp không và có mặt PrCl_3 được trình bày ở phụ lục 7,8. Tương tự với CeCl_3 , khi không có chất ức chế, góc pha duy trì ở giá trị nhỏ và phản ánh quá trình truyền điện tích chiếm ưu thế, phù hợp với hoạt động ăn mòn. Khi bổ sung chất ức chế PrCl_3 , các giá trị đỉnh góc pha tăng khi tăng nồng độ chất ức chế, đạt gần 60° ở 2,4 mM. Sự gia tăng này cho thấy lớp giao diện trên bề mặt thép hoạt động giống như một rào cản, trong đó quá trình truyền điện tích bị ức chế hiệu quả bởi sự hình thành của lớp màng bảo vệ có chứa Pr. Đặc biệt việc mở rộng góc pha ở vùng tần số trung bình phản ánh lớp màng không chỉ có tính điện dung mà còn ổn định theo thời gian ngâm, điều này cho biết lớp màng bảo vệ bám dính tốt trên bề mặt thép. Hơn nữa, sau khi ngâm trong khoảng thời gian $48 \div 72$ giờ, hình dạng góc pha vẫn không thay đổi ở nồng độ chất ức chế cao hơn, cho thấy lớp màng bảo vệ này duy trì tốt về cấu trúc mà không bị tách lớp hoặc phân hủy. Hai tham số, CPE_{dl} và tổng điện trở (R_{total}) cũng được xác định và hiển thị trong các Hình 3.26(e và f), ứng với các trường hợp khi không có và khi bổ sung chất ức chế PrCl_3 ở các nồng độ khác nhau. Nhìn chung, khi tăng nồng độ chất ức chế thì giá trị CPE_{dl} giảm và đạt giá trị thấp nhất tại 2,4 mM. Sự giảm CPE_{dl} được cho là phản ánh sự giảm đáp ứng điện dung hiệu dụng của giao diện thép/dung dịch, chứng tỏ có sự hình thành lớp hấp phụ của chất ức chế trên bề mặt thép, làm thay đổi tính chất điện môi và cấu trúc của lớp điện kép, giúp tăng tính bảo vệ của lớp màng. Ở mẫu không ức chế, CPE_{dl} tăng theo thời gian, tương ứng với sự thoái hoá lớp sản phẩm ăn mòn (màng rỉ/khuyết) dưới tác động CO_2/Cl^- . Điều này nhất quán với kết quả Nyquist (bán nguyệt lớn) và kết quả Bode (góc pha tăng và $>50^\circ$, dịch chuyển sang vùng tần số thấp) khi có mặt chất ức chế PrCl_3 . Đồng thời, giá trị R_{total} biến thiên theo nồng độ tăng dần của chất ức chế và bán kính các hình bán nguyệt tương ứng với các trường hợp nghiên cứu ở trên, cho thấy sự ổn định và độ bền theo thời gian thử nghiệm của lớp màng bảo vệ được hình thành dựa trên gốc Pr bao phủ trên bề mặt thép mềm. Giá trị R_{total} lớn nhất tại 2,4 mM PrCl_3 cho thấy sự cản trở tốt của lớp màng đối với việc xâm nhập và tấn công của các ion ăn mòn, làm giảm quá trình trao đổi điện tích trên bề mặt thép, từ đây giảm tốc độ ăn mòn của vật liệu trong môi trường nghiên cứu. Các giá trị này CPE_{dl} và R_{total} này đều phù hợp với hình dạng và tính chất các hình bán nguyệt ở phép đo EIS ở các trường hợp khảo sát.



Hình 3.26. Kết quả phân tích tổng trở điện hóa theo đồ thị Nyquist của thép mềm trong 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với (a) 0; (b) 0,4; (c) 1,2; (d) 2,4 mM PrCl₃ và sự biến thiên của thông số (e) CPE_{dl} và (f) R_{total} theo thời gian.

3.4.2. Kết quả phân tích phân cực thể động

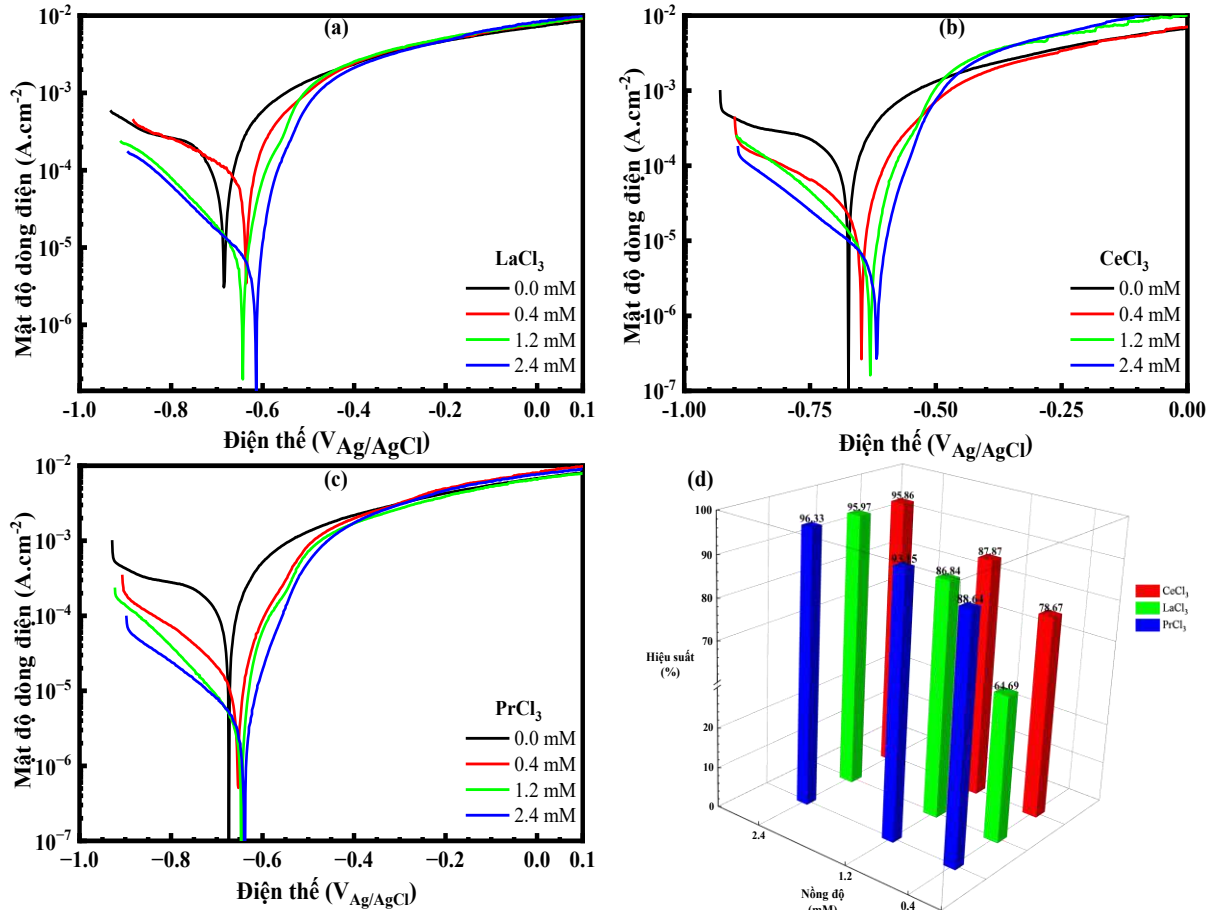
Hình 3.27(a-c) mô tả kết quả phân tích đường cong PD của các hệ thống điện hóa khi không bổ sung và bổ sung các muối kim loại đất hiếm REMCl₃ với các nồng độ khác nhau vào trong dung dịch chứa NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ trong thời gian 72 giờ, được thể hiện thông qua sự phụ thuộc của mật độ dòng điện vào điện thế áp dụng. Trước

hết, không có bất kỳ tính chất thụ động hay bán thụ động nào tại nhánh anode thể hiện trong kết quả PD của mẫu không có chất ức chế, cho thấy phản ứng hòa tan của bề mặt thép được duy trì. Điều này cho thấy thép mềm hoạt động như một vật liệu hoạt động trong dung dịch 0,01 M NaCl và bão hòa khí CO₂. Trong trường hợp hệ được bổ sung chất ức chế, hình dạng đường cong PD tương tự được quan sát thấy trên cả nhánh cathode và anode ở các nồng độ REMCl₃, chứng minh cơ chế phản ứng anode và cathode cơ bản vẫn không thay đổi nhưng ở tốc độ khác nhau. Hiệu suất ức chế cao là do lớp màng bảo vệ bởi oxide/hydroxide của muối kim loại đất hiếm thông qua phản ứng thủy phân trong quá trình điện hóa. Nhìn chung, mật độ dòng điện giảm đáng kể ở cả nhánh anode và cathode của các mẫu ức chế so với mẫu không bị ức chế. Khi có mặt các muối kim loại đất hiếm như LaCl₃, CeCl₃, PrCl₃, tốc độ ăn mòn của các mẫu dịch chuyển về phía điện thế dương, tuy nhiên không vượt quá 85 mV, cho thấy các chất này hoạt động như chất ức chế ăn mòn hỗn hợp, ưu tiên ức chế anode.

Các thông số ăn mòn liên quan, bao gồm i_{corr} , E_{corr} , β_a và $-\beta_c$, được tính toán thông qua các đường cong PD và được trình bày chi tiết trong Bảng 3.3. Kết quả trình bày được sử dụng giá trị trung bình của ba lần đo độc lập và sai số của các lần đo. Khi thép mềm được ngâm trong dung dịch ăn mòn trong suốt 72 giờ không bổ sung REMCl₃, mật độ dòng ăn mòn cao hơn so với trường hợp có chất ức chế, với tốc độ ăn mòn đạt 0,97 mm/yr và mật độ dòng ăn mòn đạt $165,44 \pm 24,73 \mu A/cm^2$, chứng tỏ quá trình hòa tan anode của thép diễn ra nhanh, đồng thời quá trình giải phóng hydrogen và quá trình khử tại cathode, tạo ra độ dốc lớn của đường cong anode, từ đó bề mặt thép bị phá hủy mạnh ở trường hợp này. Có thể thấy khi bổ sung các chất ức chế với nồng độ tăng dần thì tốc độ ăn mòn và mật độ dòng ăn mòn giảm dần, đồng thời hiệu suất ức chế tăng. Hiệu suất ức chế cao là do hình thành lớp màng bảo vệ ổn định giúp ngăn chặn sự tấn công của các tác nhân ăn mòn, kìm hãm các phản ứng ăn mòn điện hóa gây phá hủy bề mặt. Trong đó, tốc độ ăn mòn của thép mềm chỉ đạt 0,04; 0,06 và 0,04 mm/yr khi có mặt tương ứng các chất LaCl₃, CeCl₃, PrCl₃ ở nồng độ 2,4 mM trong dung dịch ăn mòn.

Nguyên nhân có thể do khi bổ sung REMCl₃, REM³⁺ thủy phân và hình thành oxide và hydroxide của kim loại đất hiếm, lắng đọng và cùng xen phủ với oxide/carbonate của sắt để tạo thành một lớp màng bảo vệ. Lớp này ngăn chặn các vị trí hoạt động trên bề mặt thép, cản trở quá trình khử proton và chuyển đổi bicarbonate thành carbonate, dẫn đến làm chậm quá trình giải phóng Feⁿ⁺, do đó động học của quá trình giải phóng khí hydrogen và hòa tan kim loại được kiểm soát nhiều hơn. Kết quả cho thấy mật độ dòng điện ăn mòn giảm mạnh khi tăng nồng độ chất ức chế được thêm vào dung dịch. Ngoài

ra, các đường cong phân cực thể động PD còn cho thấy sự khác biệt đáng kể giữa hệ không có chất ức chế và có chất ức chế, cho thấy REMCl_3 ảnh hưởng lên các đặc tính điện hóa của thép trong môi trường NaCl và bão hòa khí CO_2 .



Hình 3.27. (a) Đường cong phân cực thể động của thép mềm sau 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 được bổ sung (a) LaCl_3 , (b) CeCl_3 , (c) PrCl_3 và (d) hiệu suất ức chế ăn mòn của các REMCl_3 .

Theo kết quả tính toán, hiệu suất ức chế ăn mòn tăng khi nồng độ chất ức chế tăng. Trong đó, hiệu suất ức chế (η) đạt cao nhất ở nồng độ 2,4 mM đối với mỗi chất ức chế cũng được thử nghiệm, cụ thể hiệu suất ức chế ăn mòn của CeCl_3 ($93,77 \pm 2,26$ %) < LaCl_3 ($95,94 \pm 0,72$ %) < PrCl_3 ($96,36 \pm 0,89$ %), được thể hiện ở Hình 3.27(d). Nguyên nhân dẫn tới sự khác biệt về khả năng chống ăn mòn của các chất ức chế này có thể là do cấu hình electron và bán kính nguyên tử của các ion muối kim loại đất hiếm này.

Bảng 3.3. Kết quả ngoại suy Tafel các đường cong phân cực thể động của thép mềm sau 72 giờ ngâm trong dung dịch không bổ sung và bổ sung các muối kim loại đất hiếm.

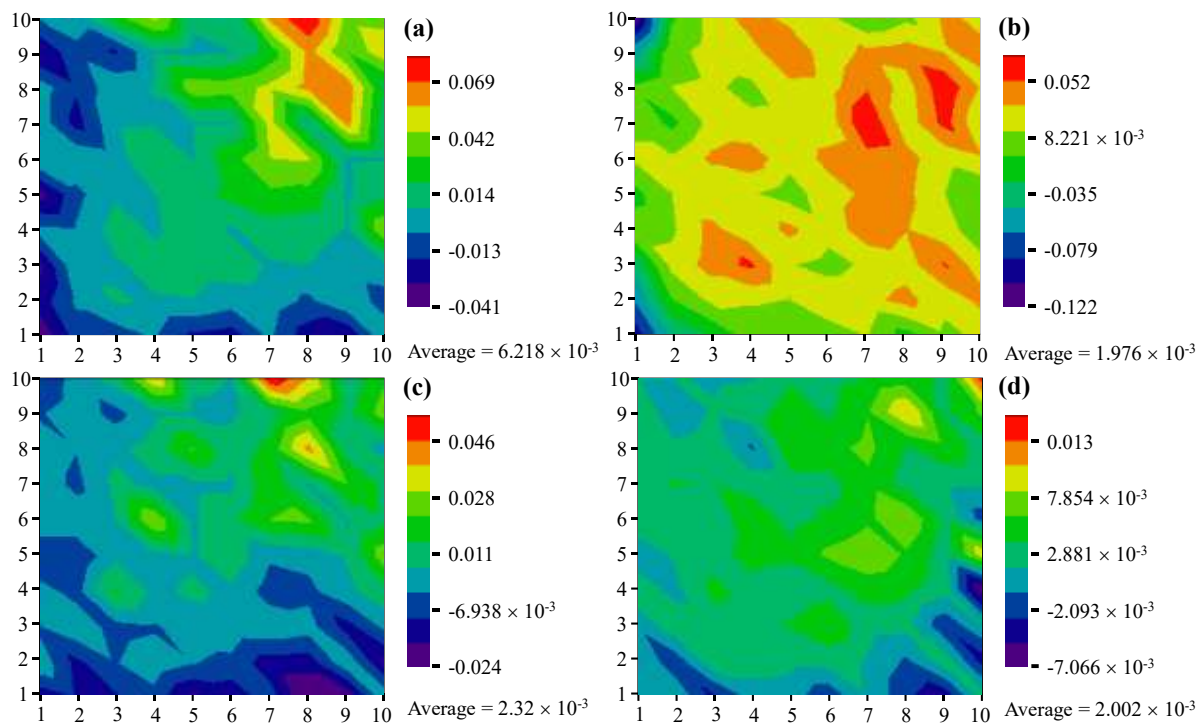
	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	i_{corr} (μ A/cm ²)	β_a (mV/decade)	$-\beta_c$ (mV/decade)	η (%)	Tốc độ ăn mòn (mm/yr)
0,0*	-689,5	165,44 ± 24,73	138 ± 11	419 ± 64	-	0,97
LaCl ₃						
0,4	-641,8	59,13 ± 0,93	96 ± 1	295 ± 1	64,26 ± 5,37	0,35
1,2	-645,9	22,06 ± 0,82	73 ± 1	246 ± 9	86,67 ± 2,05	0,13
2,4	-614,3	6,72 ± 0,65	46 ± 3	191 ± 21	95,94 ± 0,72	0,04
CeCl ₃						
0,4	-648,5	31,79 ± 3,28	94 ± 8	316 ± 34	80,79 ± 3,49	0,19
1,2	-642,8	18,45 ± 0,13	66 ± 8	225 ± 23	88,85 ± 1,67	0,11
2,4	-635,1	10,3 ± 3,42	51 ± 6	149 ± 29	93,77 ± 2,26	0,06
PrCl ₃						
0,4	-653,5	18,62 ± 9,40	91 ± 19	379 ± 4	88,75 ± 5,93	0,11
1,2	-644,7	11,23 ± 1,98	88 ± 7	247 ± 30	93,21 ± 1,57	0,07
2,4	-637,6	6,02 ± 1,16	58 ± 6	209 ± 24	96,36 ± 0,89	0,04

* Kết quả dùng làm tham chiếu cho tất cả các mẫu sử dụng chất ức chế trong 72 giờ

3.4.3. Kết quả phân tích đa điện cực

Hình 3.28 – 3.30 mô tả sự phân bố mật độ dòng điện galvanic trên bề mặt thép sau 72 giờ ngâm trong môi trường ăn mòn có chứa dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ trong điều kiện có và không có chất ức chế LaCl₃, CeCl₃, PrCl₃ ở các nồng độ khác nhau. Trong môi trường nghiên cứu chỉ chứa các tác nhân ăn mòn, bản đồ phân bố mật độ dòng điện của bề mặt thép mềm trong Hình 3.28(a) – 3.30(a) được ghi lại sau một khoảng

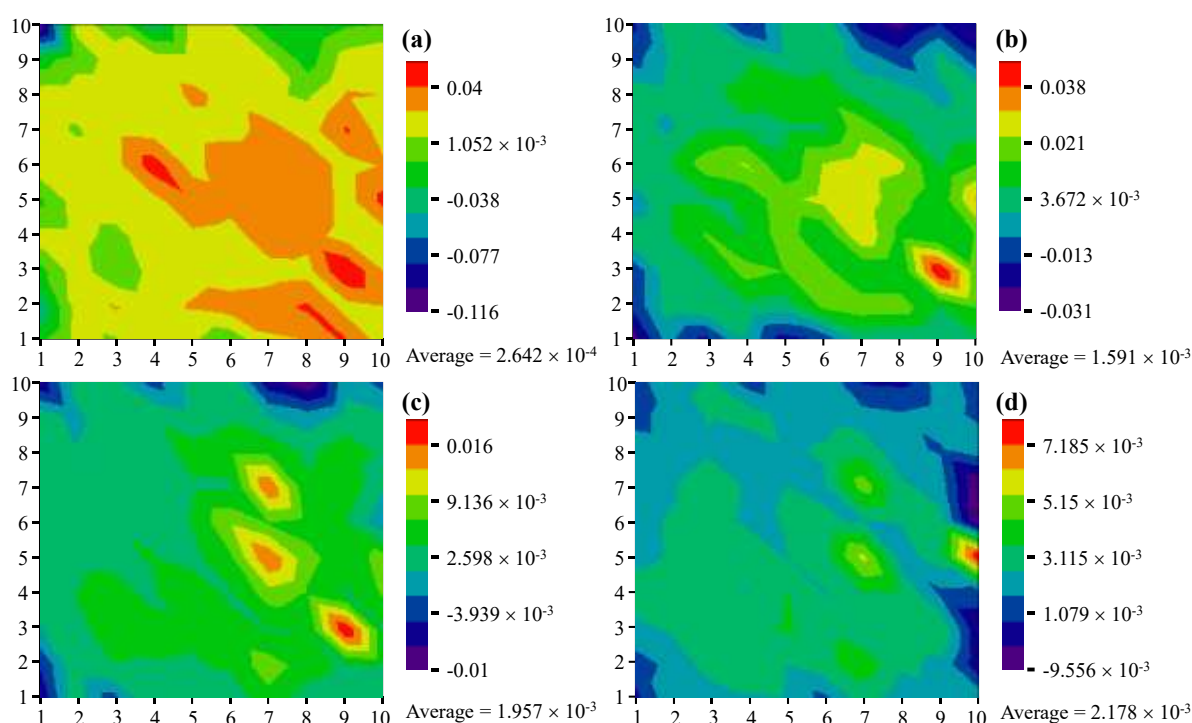
thời gian tiếp xúc với dung dịch, cho thấy giá trị mật độ dòng điện cao ở cả vị trí cathode và anode, tương ứng với tâm và vùng biên của bản đồ. Sự mất cân bằng này giữa 2 điện cực dẫn đến hiện tượng anode nhỏ - cathode lớn gây hậu quả ăn mòn cục bộ. Điều quan trọng là sự chênh lệch lớn giữa giá trị dòng điện cathode và anode cực đại được thể hiện, cho thấy phản ứng ăn mòn cao của thép trong dung dịch nghiên cứu. Quan sát tất cả các bản đồ khi chưa thêm chất ức chế, điện cực diễn ra phản ứng ăn mòn tại vị trí anode – nơi quá trình ăn mòn được bắt đầu. Do đó tại vị trí này đạt mật độ dòng điện cao nhất và giảm dần ở các vùng xung quanh.



Hình 3.28. Sự phân bố về mật độ dòng galvanic trên bề mặt thép mềm ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với (a) 0,0; (b) 0,4; (c) 1,2 và (d) 2,4 mM LaCl₃.

Khi môi trường không chứa tác nhân ức chế ăn mòn (Hình 3.28(a) – 3.30(a)), bề mặt thép cho thấy các vị trí ăn mòn tại chỗ với dòng điện galvanic tối đa là 0,069; 0,040 và 0,022 đơn vị ứng với 3 trường hợp thêm các muối đất hiếm. Khi đó các vị trí này hoạt động như vùng anode, mô tả cho hiện tượng “anode nhỏ – cathode lớn” của quá trình ăn mòn cục bộ [131]. Ngoài ra các kết quả WBE ở trường hợp này còn cho thấy tốc độ ăn mòn cục bộ và mật độ dòng điện cao, với các phản ứng xảy ra không đồng đều trên bề mặt thép. Khi thêm chất ức chế REMCl₃ vào dung dịch thử nghiệm (Hình 3.28(b-d)), giá trị mật độ dòng điện cực đại của anode và cathode giảm mạnh dẫn đến giảm dòng điện galvanic. Đồng thời phân bố anode và cathode trở nên xen kẽ ngẫu nhiên, không còn

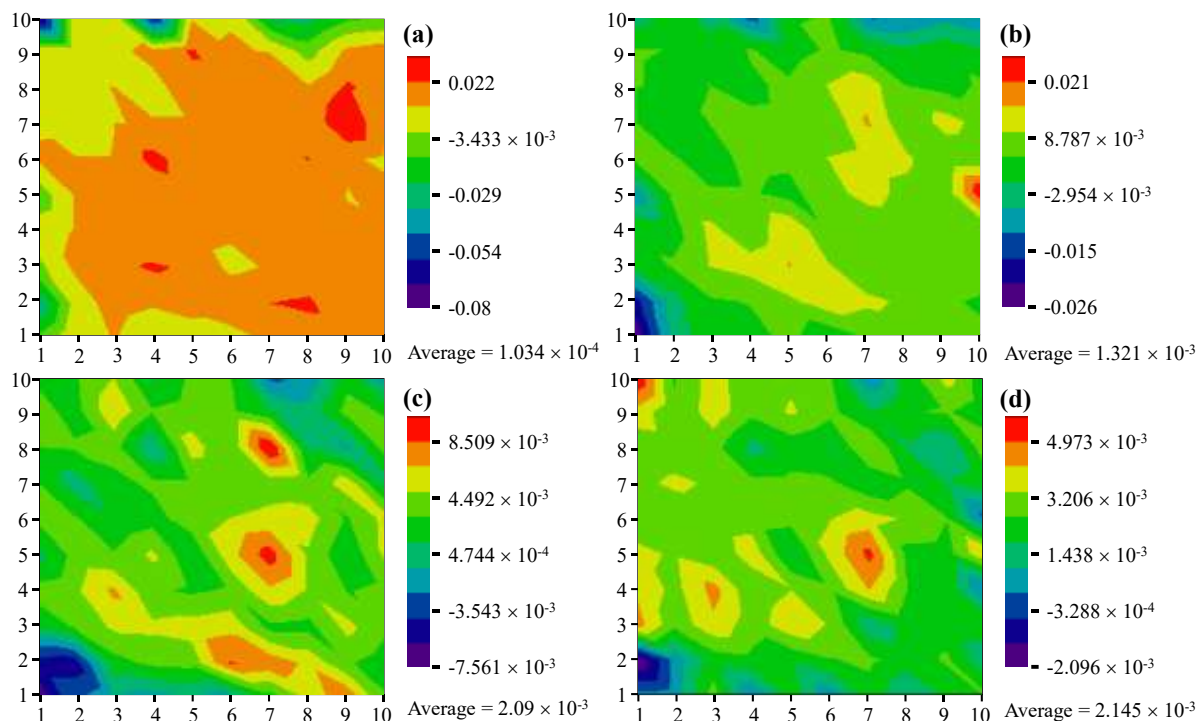
hiện tượng anode nhỏ - cathode lớn. Đặc biệt ở nồng độ 2,4 mM LaCl_3 (Hình 3.28(d)), mật độ dòng điện cực đại tại anode và cathode đạt được là $0,013$ và $7,066 \times 10^{-3}$ đơn vị, cùng việc phân bố anode và cathode xen kẽ ngẫu nhiên. Kết quả cho thấy ăn mòn đồng đều xảy ra trên bề mặt điện cực sau khi tăng nồng độ chất ức chế trong dung dịch nghiên cứu. Đáng chú ý ở trong mẫu không có chất ức chế ăn mòn, sự chênh lệch giá trị giữa dòng điện cực đại và cực tiểu khá lớn, chứng tỏ thép có xu hướng bị ăn mòn cục bộ. Hiện tượng này bị phá vỡ nhờ ảnh hưởng của LaCl_3 , sự chênh lệch dòng điện cực đại và cực tiểu khá nhỏ, đặc biệt là phá vỡ hiện tượng anode nhỏ - cathode lớn xảy ra trên bề mặt điện cực.



Hình 3.29. Sự phân bố về mật độ dòng galvanic trên bề mặt thép mềm ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M bão hòa CO_2 với (a) 0,0; (b) 0,4; (c) 1,2 và (d) 2,4 mM CeCl_3 .

Hình 3.29(b-d) cho biết mật độ dòng điện galvanic trên mẫu thép khi có muối kim loại đất hiếm CeCl_3 . Khi thêm vào dung dịch ăn mòn các nồng độ CeCl_3 khác nhau, mật độ dòng điện anode và cathode giảm dần khi nồng độ chất ức chế tăng lên (Hình 3.29(b-d)). Đáng chú ý, ở 0,4 mM CeCl_3 (Hình 3.29(b)), mật độ dòng điện cực đại trên bề mặt giảm xuống còn $0,031 \text{ mA.cm}^{-2}$, kèm theo sự phân bố đồng đều hơn của anode và cathode trên bề mặt điện cực. Mức độ ăn mòn trên bề mặt dần ổn định và đồng đều, sự khác biệt nhỏ của mật độ dòng điện cực đại và cực tiểu, cũng như phân bố anode và cathode trên bề mặt điện cực trở lên ngẫu nhiên hơn. Kết quả phản ánh khả năng ngăn

chặn ăn mòn cục bộ của chất ức chế này mặc dù hàm lượng thấp. Đối với Hình 3.29(c) ở 1,2 mM chất ức chế, các giá trị dòng điện tiếp tục giảm, tuy nhiên, điểm đáng chú ý nhất là tính đồng nhất trên bề mặt điện cực. Cuối cùng, Hình 3.29(d) tiếp tục cho thấy mật độ dòng điện anode và cathode giảm mạnh, cũng như phân bố anode và cathode xen kẽ ngẫu nhiên ở mật độ dòng thấp.



Hình 3.30. Sự phân bố về mật độ dòng galvanic trên bề mặt thép mềm ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với (a) 0,0; (b) 0,4; (c) 1,2 và (d) 2,4 mM PrCl₃.

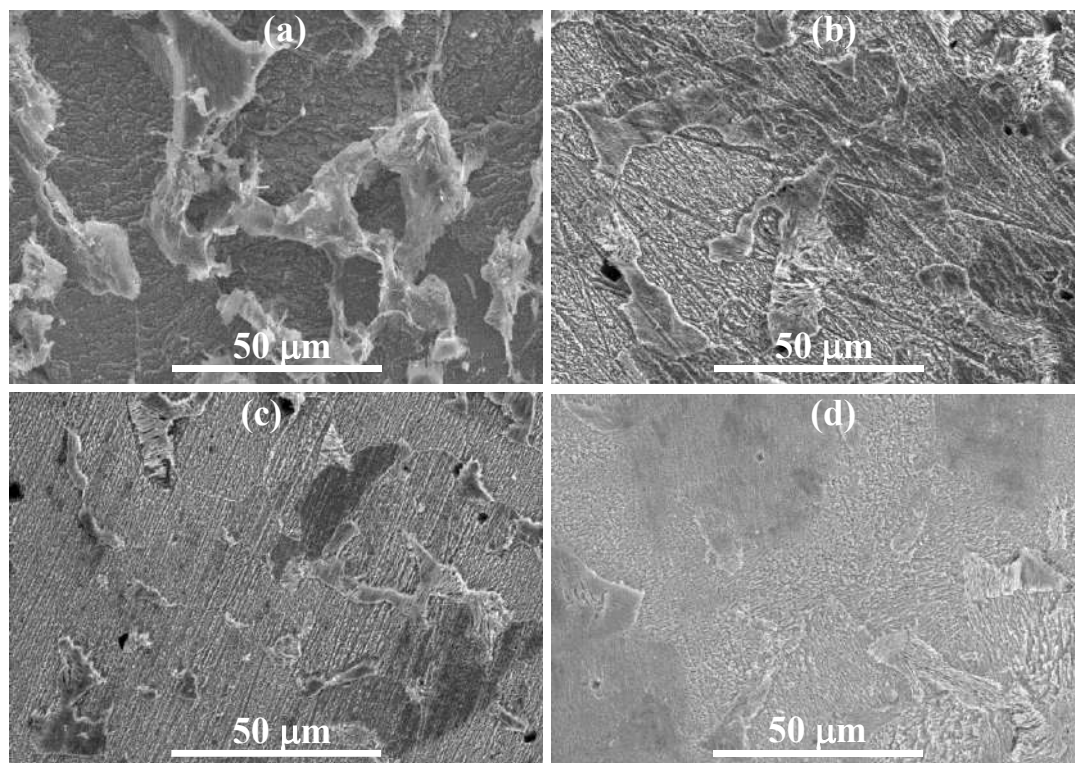
Hình 3.30(b-d) cho thấy bản đồ phân bố mật độ dòng điện trên bề mặt WBE sau thời gian ngâm trong các nồng độ ăn mòn khác nhau của chất ức chế PrCl₃. Dòng điện anode và cathode được phân bố ngẫu nhiên trên bề mặt thép khi tăng nồng độ PrCl₃ từ 0,0 đến 2,4 mM. Điều quan trọng là sự khác biệt giữa giá trị dòng điện cathode và anode cực đại là nhỏ, cùng phân bố mật độ dòng điện anode và cathode xen kẽ ngẫu nhiên khi nồng độ PrCl₃ tăng. Điều này cho thấy ăn mòn đồng đều xảy ra trên bề mặt điện cực ở tốc độ thấp, phản ánh khả năng ức chế ăn mòn cục bộ của PrCl₃ đối với thép hoạt động trong dung dịch nghiên cứu.

Tóm lại, khi thêm chất ức chế REMCl₃ vào dung dịch ăn mòn, sự xuất hiện và phân bố ngẫu nhiên của các vùng anode và cathode trên bề mặt điện cực WBE chứng minh xảy ra hiện tượng ăn mòn đồng đều. Mật độ dòng điện anode và cathode giảm mạnh khi bổ sung REMCl₃ tại nồng độ 2,4 mM. Kết quả cho thấy khả năng ức chế ăn mòn cục bộ

của các muối đất hiếm này. Kết quả này nhấn mạnh sự cân bằng hiện tượng anode và cathode, cũng như phá vỡ hiện tượng anode nhỏ – cathode lớn, làm giảm khả năng ăn mòn cục bộ của REMCl_3 . Điều này cho thấy khả năng ức chế ăn mòn hiệu quả của các muối kim loại đất hiếm đối với thép trong môi trường bão hòa khí CO_2 chứa NaCl 0,01 M.

3.4.4. Kết quả phân tích bề mặt

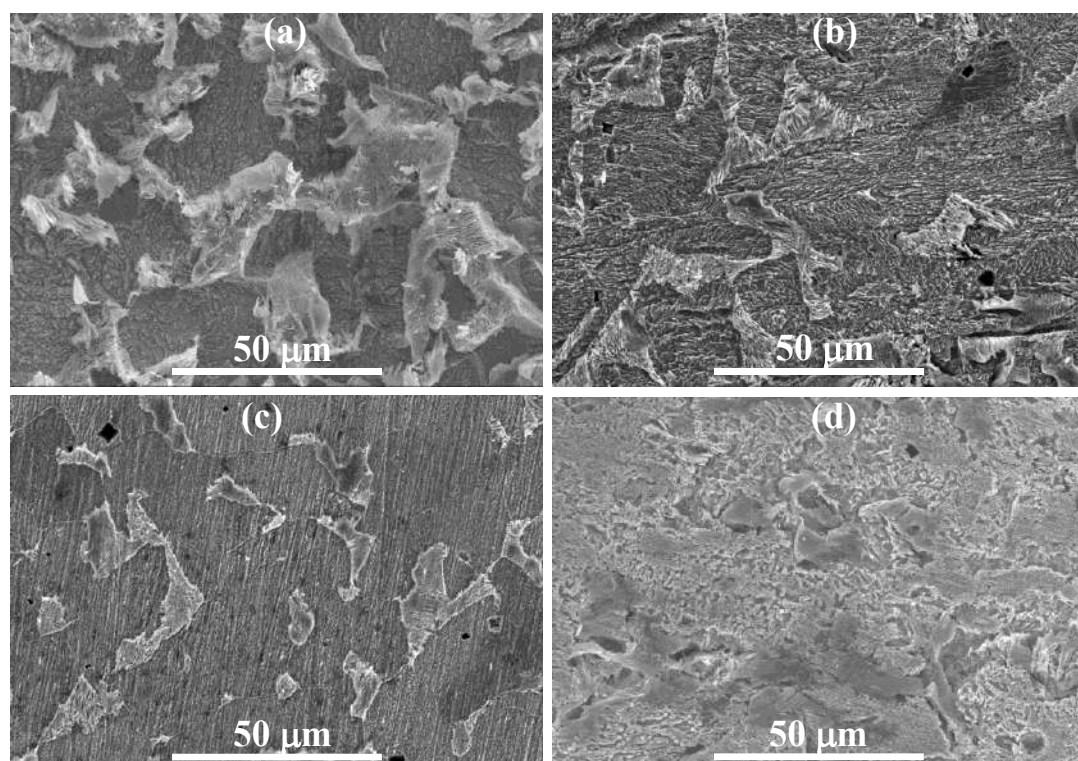
Trong điều kiện dung dịch 0,01 M NaCl và bão hòa khí CO_2 ($\text{pH} \sim 4$), thép mềm như một vật liệu hoạt động mà bề mặt của nó bị hòa tan thành các ion Fe^{2+} (theo giản đồ E-pH) giải phóng vào môi trường dung dịch và tạo ra các electron được sử dụng để giải phóng hydrogen tại các vị trí cathode.



Hình 3.31. Hình thái bề mặt thép mềm sau 72 giờ ngâm dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 với (a) 0,0; (b) 0,4; (c) 1,2 và (d) 2,4 mM LaCl_3 .

Ở trường hợp chỉ có các tác nhân ăn mòn, ứng với hình ảnh SEM ở các Hình 3.31–3.33(a) cho thấy bề mặt thép mềm bị phá hủy nghiêm trọng, với sự xuất hiện nhiều mảng bong tróc, vảy xốp. Điều này được chứng minh thông qua phân tích bản đồ EDS của một vị trí trên bề mặt thép mềm khi không có chất ức chế (Hình 3.34(a)). Kết quả cho thấy sự hiện diện của các nguyên tố bao gồm Fe, C, Cl và O, trong đó nguyên tố Fe có mật độ cao nhất do là thành phần chính của thép. Theo bản đồ EDS, các nguyên tố C và O

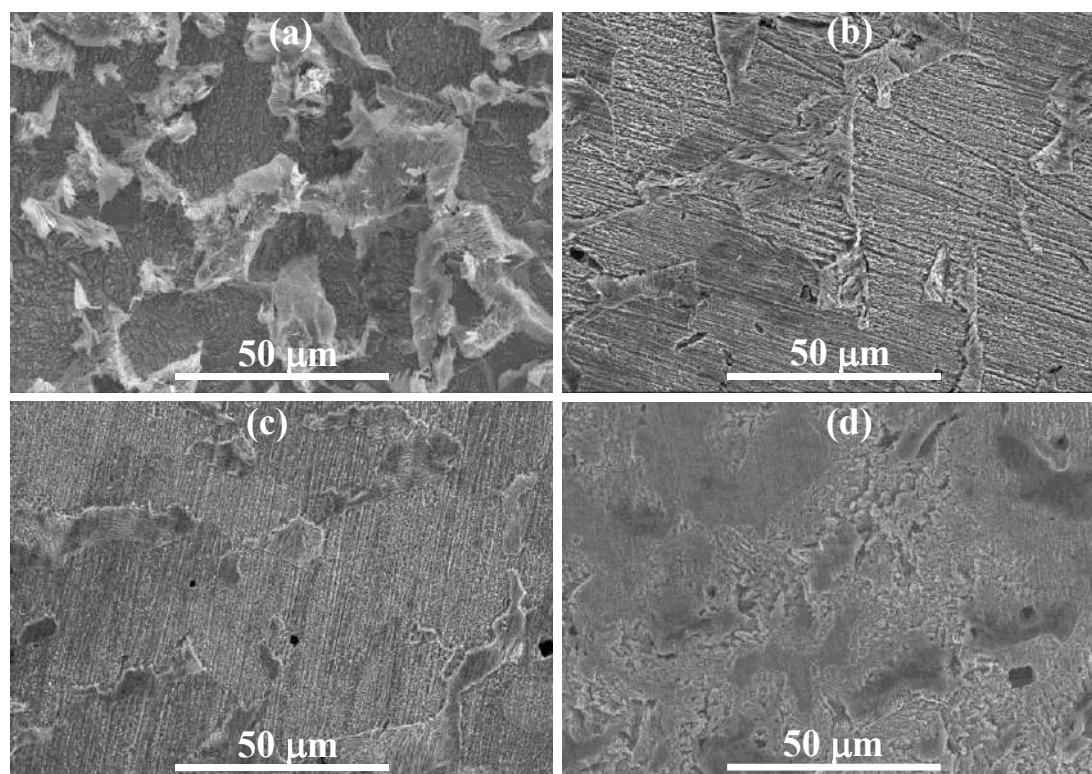
chủ yếu tập trung ở các vảy, cho thấy các nguyên tố này là thành phần chính của sản phẩm ăn mòn tại biên hạt thông qua các quá trình oxy hóa - khử tại ranh giới pha hoạt động như các vị trí cathode trên bề mặt thép. Các nguyên tố C và O này có thể đại diện cho lớp xen kẽ của sản phẩm carbonate hình thành do các phản ứng oxy hóa tại các vị trí anode [132]. Những 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 (Fe_3C) - bền hơn nên ít bị phá hủy và sự lan rộng của vảy xộp 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 CO_2 diễn ra theo cơ chế ăn mòn cục bộ, không đồng đều, khiến bề mặt thép ngày càng xộp, dễ bị các ion xâm thực tiếp tục tấn công.



Hình 3.32. Hình thái bề mặt thép mềm sau 72 giờ ngâm dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 với (a) 0,0; (b) 0,4; (c) 1,2 và (d) 2,4 mM CeCl_3 .

So sánh với trường hợp không chứa chất ức chế, Hình 3.31–3.33(b-d) cho thấy sự thay đổi tính chất hình thái bề mặt thép và sự phân bố nguyên tố khi tiếp xúc với dung dịch nghiên cứu chứa REMCl_3 ở các nồng độ khác nhau. Có thể quan sát thấy rõ 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 cathode hoặc anode, dẫn đến việc ức chế 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/hydroxide của kim loại đất hiếm.

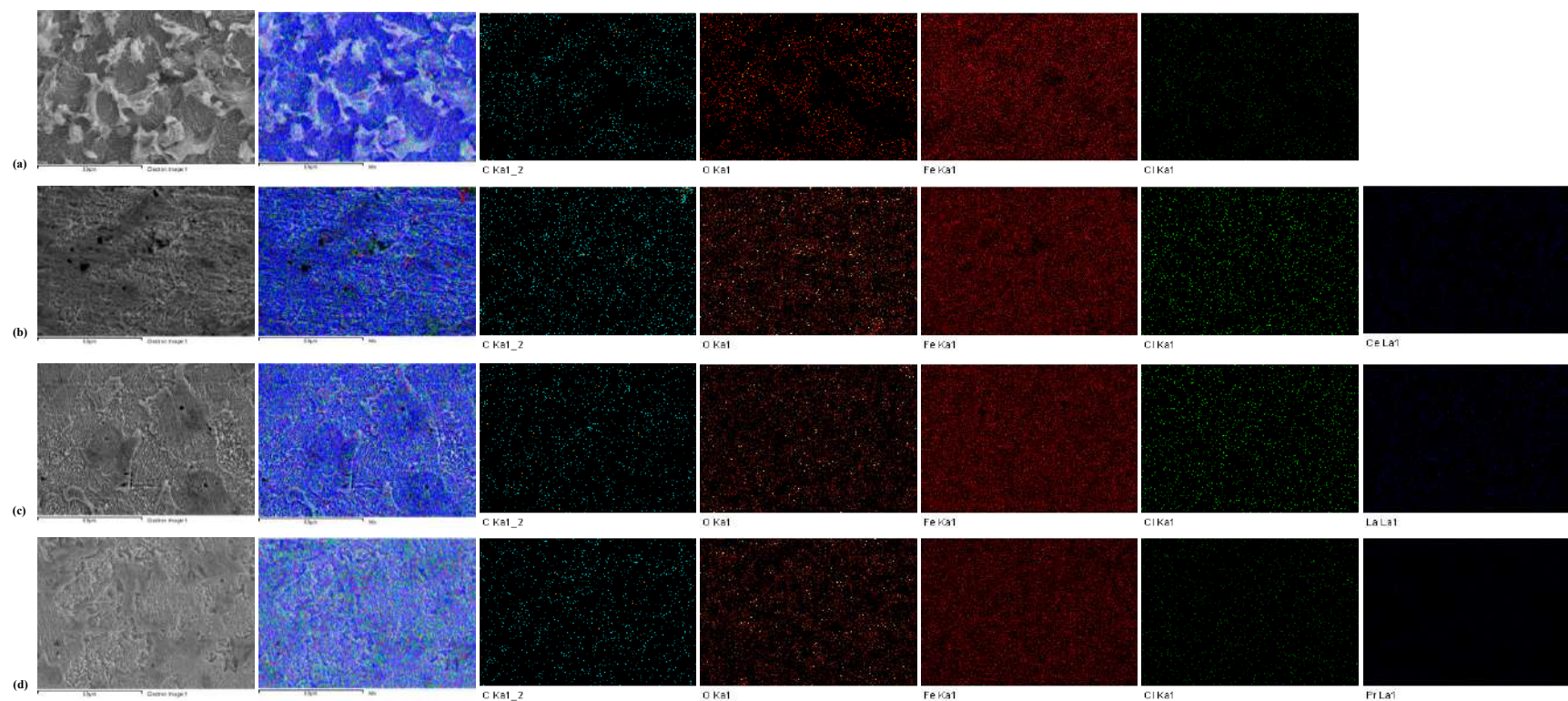


Hình 3.33. Hình thái bề mặt thép mềm sau 72 giờ ngâm dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa CO_2 với (a) 0,0; (b) 0,4; (c) 1,2 và (d) 2,4 mM $PrCl_3$.

Ở nồng độ 0,4 mM $REMCl_3$, mật độ các mảng xộp trên bề mặt thép giảm. Đồng thời, sự hiện diện của các vết mài từ quá trình chuẩn bị thí nghiệm trên bề mặt mẫu vẫn quan sát được, cho thấy lớp màng bảo vệ tương đối mỏng, không đủ để bao phủ hoàn toàn bề mặt thép. Điều này vẫn tạo điều kiện cho các tác nhân bên ngoài như ion chloride và hydrogen hấp phụ chọn lọc tại một số vị trí hoạt động. Khi tăng nồng độ chất ức chế lên 1,2 mM (Hình 3.31–3.33(c)), các mảng ăn mòn giảm đáng kể, số lượng các lỗ ăn mòn cục bộ ít hơn và có kích thước nhỏ hơn, phản ánh mức độ hiệu quả cao của các $REMCl_3$ trong việc ngăn thép bị hòa thép tại các vị trí anode. Đáng chú ý là cả diện tích

vảy và diện tích bị ăn mòn đều giảm đáng kể khi nồng độ các chất ức chế tăng lên 2,4 mM, bề mặt thép gần như được bao phủ bởi một lớp màng bảo vệ. Lớp này đóng vai trò như một rào cản làm giảm tiếp xúc trực tiếp giữa bề mặt thép và chất điện phân, làm giảm tốc độ phản ứng ở cả vùng anode và cathode. Sự phát triển của lớp màng này có thể là do quá trình thủy phân REM^{3+} gây ra, tạo điều kiện cho việc hình thành lớp bảo vệ ổn định bao gồm các hợp chất oxide/hydroxide/carbonate của sắt và oxide của kim loại đất hiếm trên bề mặt thép, được chứng minh bằng phân tích EDS và hình ảnh SEM của chúng (Hình 3.34). Có thể thấy cả bốn nguyên tố (Fe, C, O và Cl) phân bố đều trên toàn bộ bề mặt thép, như thể hiện trong Hình 3.34(b-d). Rõ ràng sự hiện diện của $REMCl_3$ đã tạo điều kiện thuận lợi cho sự tương tác giữa các nguyên tố. Bên cạnh đó, các sản phẩm gốc REM có thể hấp thụ trên bề mặt thép và tạo thành một lớp màng, nơi các nguyên tố C, O và Cl có thể bị giữ lại trong lớp này, dẫn đến sự phân bố đều hơn trên toàn bộ bề mặt thép. Như vậy, có thể thấy kết quả phân tích bề mặt đều cho thấy khả năng ức chế ăn mòn hiệu quả của các $REMCl_3$ đối với thép trong môi trường có chứa ion chloride và bão hòa khí CO_2 .

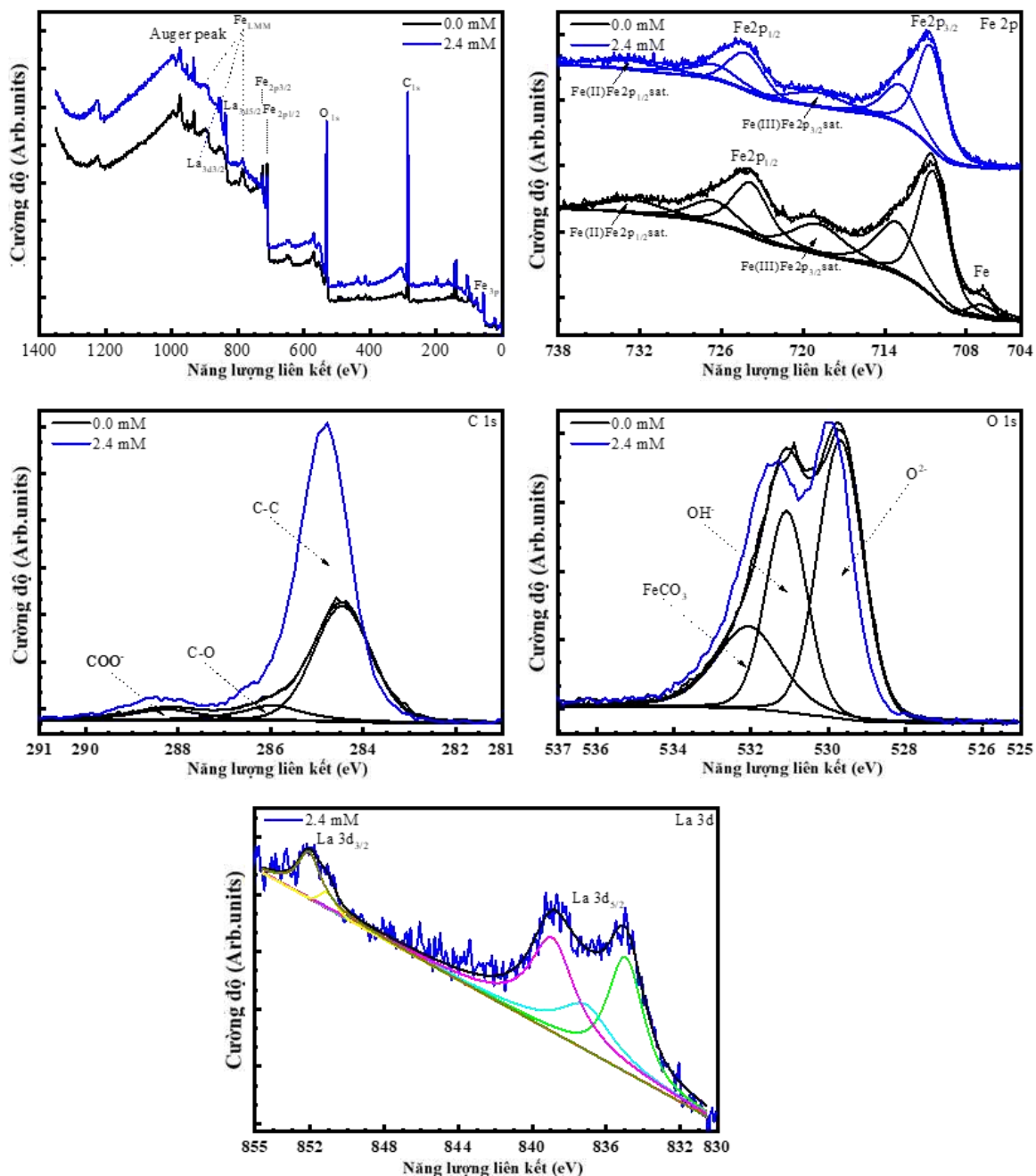
Để xác nhận sự hình thành của màng bảo vệ, trạng thái hóa học và liên kết của từng nguyên tố có trong lớp sản phẩm hình thành trên bề mặt thép sau 72 giờ ngâm, phân tích XPS đã được thực hiện. Sử dụng hiệu ứng quang điện, kỹ thuật này có thể cung cấp khả năng nhận dạng chính xác cấu trúc điện tử của các nguyên tố trên bề mặt kim loại. Kết quả phân tích XPS khi không và có bổ sung các chất ức chế các muối kim loại đất hiếm ($REMCl_3$) vào trong môi trường ăn mòn chứa NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 được trình bày trong các Hình 3.35-3.37. Đáng chú ý, các mẫu khi bổ sung chất ức chế có sự xuất hiện của các đỉnh mới thể hiện tín hiệu kim loại đất hiếm, như tín hiệu của 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 La 3d, Ce 3d và Pr 3d cho thấy sự khác biệt rõ giữa các mẫu thử nghiệm khi không có và có chất ức chế ăn mòn. Hình 3.35 thể hiện kết quả phân tích XPS đối với trường hợp có bổ sung chất ức chế $LaCl_3$. Phổ quét rộng cho thấy sự hiện diện đầy đủ tín hiệu của các nguyên tố chính (Fe, C, O) trong cả hai trường hợp có và không có chất ức chế. Hình 3.35(b-e) trình bày chi tiết phổ quét hẹp của từng nguyên tố có trên bề mặt kim loại khi được nhúng trong cả hai trường hợp. Đầu tiên, phổ Fe 2p có hai đỉnh đặc trưng, bao gồm hai đỉnh của Fe 2p_{1/2} tương ứng với FeOOH ở 724 eV và Fe₂O₃ ở 726 eV và hai đỉnh của Fe 2p_{3/2} ở 710 eV và FeO ở 713 eV.



Hình 3.34. Ảnh SEM-EDS mapping cho thấy sự phân bố phân bố nguyên tố trên bề mặt thép mềm sau 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ khi (a) không chứa và chứa 2,4 mM nồng độ các muối đất hiếm: (b) LaCl₃, (c) CeCl₃ và (d) PrCl₃.

Ngoài ra, còn có đỉnh của sắt nguyên chất (Fe^0) ở 707 eV quan sát được trong kết quả phân tích của thép trong dung dịch không có chất ức chế. Trong khi đó, khi 2,4 mM chất ức chế được đưa vào dung dịch, có hai đỉnh đặc trưng có cường độ thấp, có thể là do sự hình thành các sản phẩm thụ động gốc La, giúp ức chế các phản ứng ăn mòn trên bề mặt kim loại. Đáng chú ý, sự biến mất của đỉnh sắt nguyên chất ở 707 eV trên bề mặt mẫu ức chế, chứng tỏ bề mặt thép được bao phủ hoàn toàn bởi các sản phẩm oxide/hydroxide của cả chất ức chế và thép trên bề mặt. Ngoài ra, có hai đỉnh nhiễu của $\text{Fe(II)Fe } 2p_{1/2}$, $\text{Fe(III)Fe } 2p_{3/2}$ xuất hiện ở cả hai trường hợp, trong đó cường độ của chúng trong trường hợp thép bị ức chế thấp hơn. Cường độ của các đỉnh này cao là do sự xuất hiện của nhiều quá trình tách và dao động năng lượng, đây là đặc trưng của các ion sắt có trạng thái spin cao. Sự hiện diện của nhiều đỉnh Fe trong phổ XPS hẹp phản ánh các tương tác điện tử phức tạp, chẳng hạn như tương tác spin - quỹ đạo. Các đỉnh quan sát được là hệ quả của các quá trình chuyển dời electron gây ra bởi năng lượng phát xạ, năng lượng hấp phụ phân tử, cũng như các phản ứng hóa học (ví dụ phản ứng oxy hóa - khử) và những đặc tính riêng của nguyên tố sắt. Đối với phổ C 1s, có sự xuất hiện của hai đỉnh xung quanh vị trí 286 và 288 eV, tương ứng với liên kết C–O và C=O, điều này cũng được xác nhận bằng một đỉnh ở phổ O 1s ở 533 eV đặc trưng cho hợp chất carbonate. Ngoài ra, cường độ các đỉnh carbonate ở cả phổ C 1s và O 1s trong mẫu ức chế đều cao hơn so với mẫu không bị ức chế. Một sự dịch chuyển nhẹ của năng lượng liên kết cũng được quan sát thấy, chứng tỏ sự hình thành $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ thay thế FeCO_3 trong hệ ức chế khi các ion La^{3+} tương tác với các ion CO_3^{2-} . Ngoài ra, trong trường hợp của hệ ức chế, một đỉnh mới của La 3d ở ~830-850 eV được phát hiện và có sự dịch chuyển liên kết năng lượng của O 1s ở 530 eV và C 1s ở ~280 eV. Đáng chú ý là cường độ của các đỉnh Fe 2p trên bề mặt thép giảm khi mẫu được ngâm trong dung dịch ăn mòn có chứa LaCl_3 , điều này cho thấy nồng độ sản phẩm ăn mòn của sắt giảm. Có một đỉnh của liên kết C–C ở khoảng 284,5 eV có thể đặc trưng cho ranh giới pha của hợp kim thép và nó tăng đáng kể và dịch chuyển nhẹ trong hệ ức chế, phản ánh khả năng bảo vệ cathode hiệu quả do sự hình thành các sản phẩm mới như oxide/hydroxide lanthanum thay vì các sản phẩm ăn mòn của sắt. Các sản phẩm của lanthanum cũng được phân phối theo oxide và hydroxide như phổ quét hẹp của O 1s trong Hình 3.35. Đối với phổ O 1s của cả hai trường hợp, có hai đỉnh O^{2-} và OH^- ở khoảng 529 và 531 eV, trong khi một đỉnh ở khoảng 533 eV được quy cho hợp chất gốc carbonate [133], như đã thảo luận ở trên. Ngoài ra, các đỉnh trong phổ O 1s tương ứng với các đỉnh trong phổ Fe 2p, xác nhận sự hiện diện của oxide/hydroxide của Fe(II), Fe(III) và muối sắt carbonate dưới dạng sản phẩm ăn mòn. Tuy nhiên, khi LaCl_3 được đưa vào chất điện phân, năng lượng liên kết của các đỉnh O^{2-} , OH^-

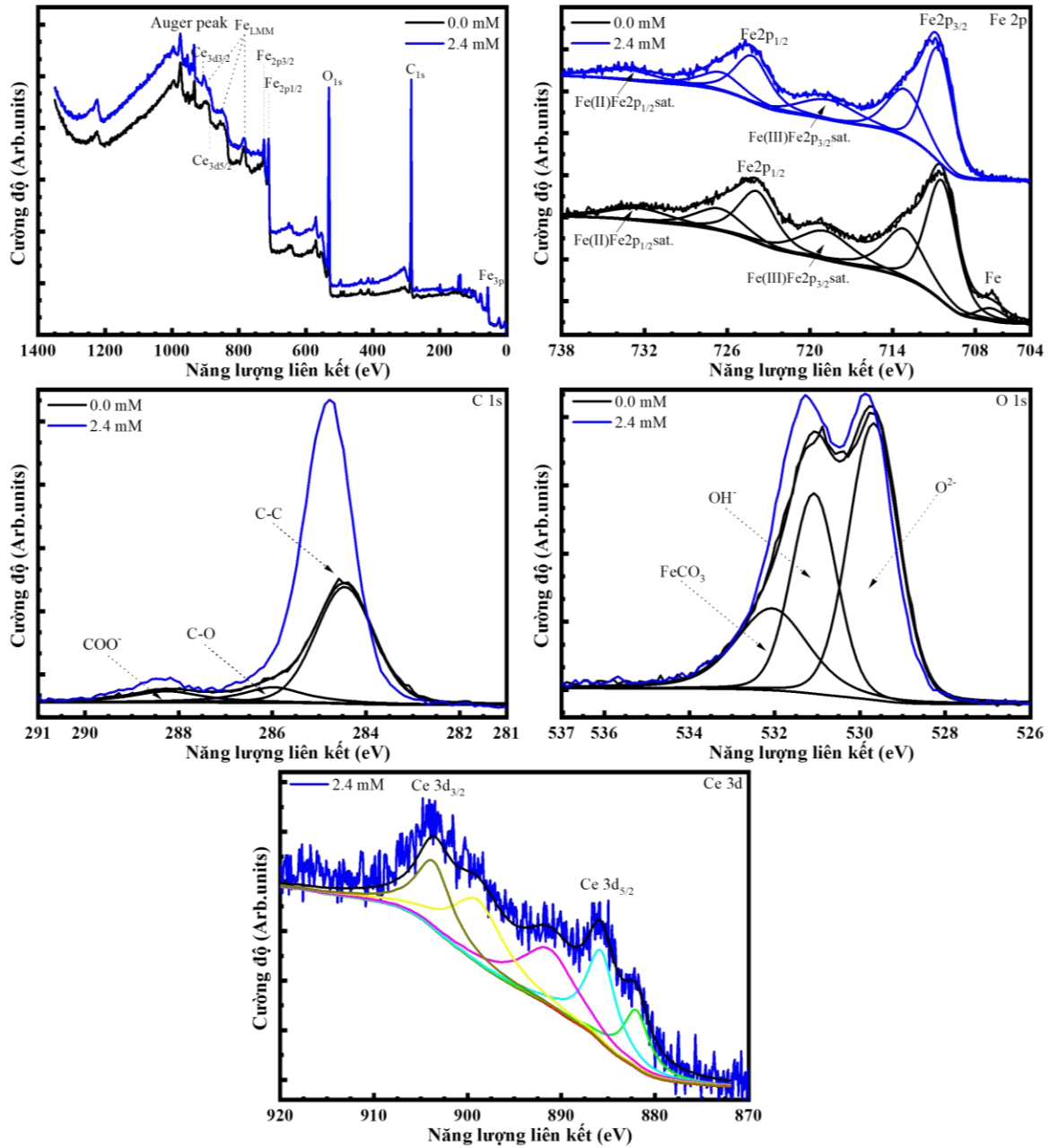
và carbonate lớn hơn, chứng tỏ sự hình thành các hợp chất oxide/hydroxide. Cuối cùng, phổ La 3d cho thấy có hai đỉnh đặc trưng của La 3d_{5/2} và La 3d_{3/2}, bao gồm La₂O₃, La(OH)₃ và LaCO₃ lần lượt ở 851, 834 và 838 eV [134], mô tả sự chồng lấn của các hợp chất này trong lớp màng. Lớp này có khả năng ngăn chặn tốc độ ăn mòn của thép mềm trong dung dịch nghiên cứu.



Hình 3.35. Kết quả phân tích XPS của bề mặt thép mềm khi ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ khi không chứa và chứa 2,4 mM LaCl₃.

Đối với trường hợp khi thêm chất ức chế CeCl_3 vào môi trường nghiên cứu (Hình 3.36), phổ quét hẹp của Fe 2p không có sự khác biệt đáng kể về cường độ và năng lượng liên kết giữa hai điều kiện, ngoại trừ sự biến mất của tín hiệu đỉnh ứng với nguyên tố sắt tự do (707 eV) khi có chất ức chế [135]. Điều này chủ yếu là do sự xuất hiện của ion Ce^{3+} trong dung dịch tạo thành lớp màng bảo vệ cản trở sự tương tác trực tiếp của thép với dung dịch ăn mòn thay vì quá trình oxy hóa bề mặt thép. Cụ thể hơn, có hai đỉnh đặc trưng chính ứng với Fe 2p_{3/2} và Fe 2p_{1/2}, mỗi đỉnh có hai đỉnh riêng biệt và một đỉnh nhiễu. Hai đỉnh của Fe 2p_{3/2} được quét ở 710 và 714 eV, cho thấy sự có mặt của FeCO_3 và FeO và một đỉnh vệ tinh ở 719,4 eV [126]. Trong vùng dao động của Fe 2p_{1/2} có hai tín hiệu đỉnh ở 724 và 728 eV liên quan đến sản phẩm ăn mòn Fe_2O_3 và FeOOH . Điều này cho thấy hiệu quả của lớp sản phẩm trong việc hạn chế quá trình hòa tan sắt. Đối với phổ O 1s, khi so sánh giữa các mẫu không bị ức chế và bị ức chế, hầu như không có sự khác biệt về vị trí của các đỉnh O 1s. Chúng lần lượt đặc trưng cho các nhóm O^{2-} , OH^- và CO_3^{2-} trong oxide sắt, hydroxide và muối carbonate ở các cường độ tương ứng là 529; 531,5 và 532 eV, phản ánh CeCl_3 tham gia vào quá trình ức chế ăn mòn. Đáng chú ý, khi có mặt CeCl_3 , cường độ các đỉnh O 1s tăng nhẹ có thể là do sự hình thành oxide và hydroxide của cerium lắng đọng trên bề mặt thép, giúp bảo vệ thép khỏi bị hòa tan. Ngoài ra, phổ của Ce 3d chỉ ra trạng thái của Ce 3d_{3/2} đối với các ion Ce^{3+} tại các đỉnh xung quanh 899,3 và 904,1 eV và trạng thái điện tử Ce 3d_{3/2} của các ion Ce^{4+} tại 884; 885,8 và 892,3 eV [136]. Do đó điều này xác nhận rằng CeCl_3 không chỉ góp phần trực tiếp vào quá trình hình thành màng của Ce(III) mà sản phẩm oxy hóa Ce(IV) cũng tham gia vào quá trình ức chế ăn mòn. Điều này phù hợp với các tính chất hóa lý của Ce(III) dễ dàng chuyển thành Ce(IV) khi tương tác với các tác nhân oxy hóa [137]. Các sản phẩm cụ thể của Ce hình thành trên bề mặt thép sau khi ăn mòn có thể là cerium (III) oxide (Ce_2O_3), cerium(IV) oxide (CeO_2), cerium(III) hydroxide ($\text{Ce}(\text{OH})_3$), cerium(IV) hydroxide ($\text{Ce}(\text{OH})_4$). Các sản phẩm này không tan trong nước và trở về mặt hóa học trong môi trường nghiên cứu. Do đó, lớp màng được tạo thành có thể giảm thiểu ăn mòn hiệu quả, như thể hiện ở các kết quả điện hóa đã thảo luận ở trên. Cuối cùng, C 1s tồn tại ở nhiều trạng thái khác nhau tương ứng với các đỉnh ở 284,8; 286 và 288,4 eV, phản ánh các liên kết C–C, C–O và COO^- [136], cũng xác nhận các hợp chất được phân tích ở trên là muối carbonate. Tuy nhiên, đỉnh C–C không liên quan đến các sản phẩm ăn mòn, nhưng chúng đặc trưng cho carbon sẵn có trong thép. Khi quá trình ăn mòn bị ức chế bởi các sản phẩm Ce, tín hiệu C–C tăng lên đáng kể do sự hấp phụ của các sản phẩm gốc carbon trên bề mặt kim loại tăng lên. Thông tin này cho thấy tác dụng bảo vệ của

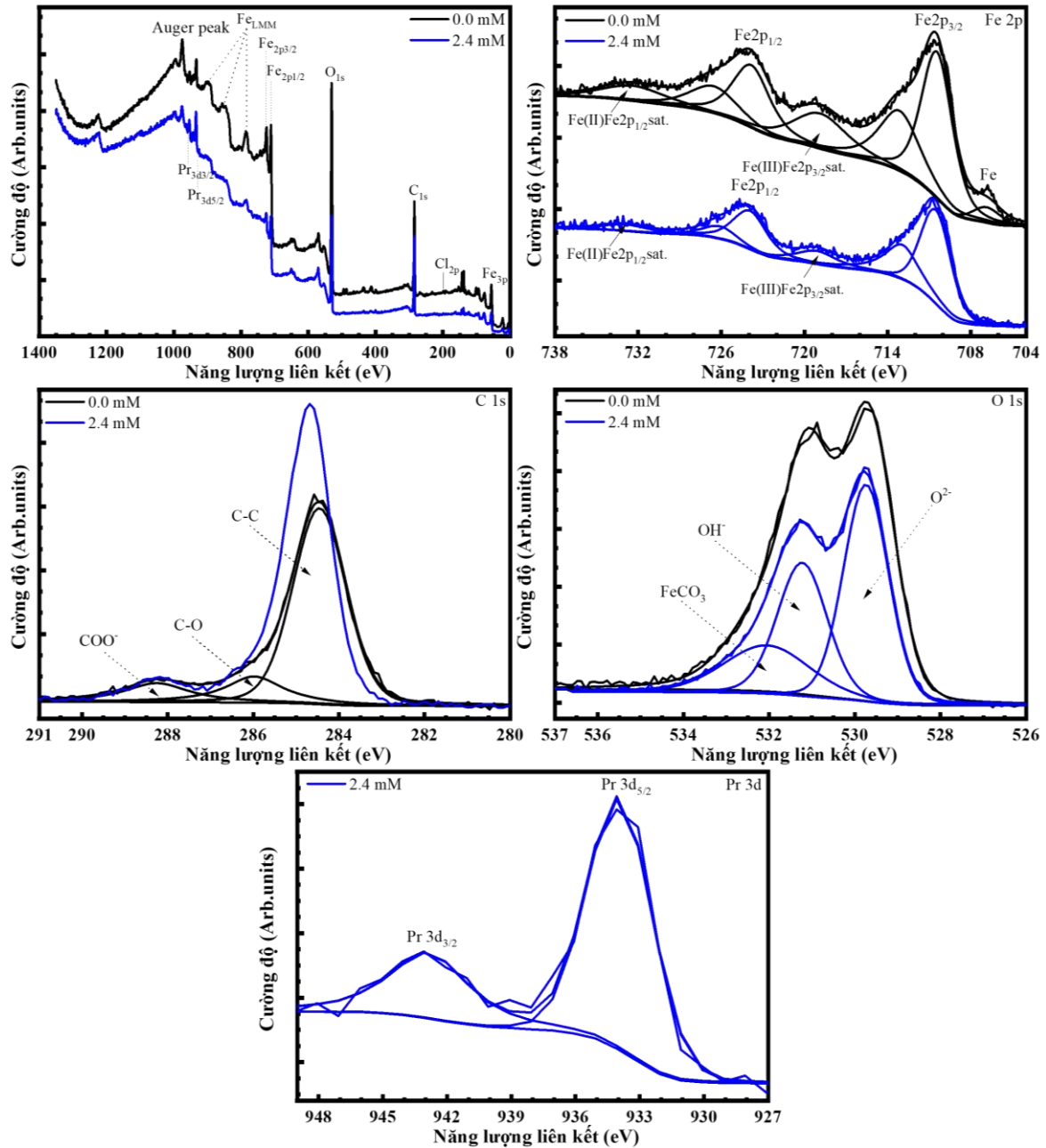
CeCl_3 có liên quan đến sự tương tác của nó với thép, dẫn đến sự hình thành các sản phẩm không hòa tan và các phức chất trên bề mặt thép.



Hình 3.36. Kết quả phân tích XPS của bề mặt thép mềm khi ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 khi không chứa và chứa 2,4 mM CeCl_3 .

Hình 3.37 trình bày phổ XPS khi bổ sung muối PrCl_3 trong môi trường nghiên cứu. Phổ quét hẹp của Fe 2p trong trường hợp này cũng cho thấy các tín hiệu đỉnh của Fe 2p_{1/2} và Fe 2p_{3/2} ở năng lượng liên kết lần lượt là khoảng 723,8 và 710,3 eV. Cụ thể hơn, các đỉnh nhiễu của Fe(II)Fe 2p_{1/2} và Fe(III)Fe 2p_{3/2} nằm ở khoảng 733,1 và 719,1 eV được

quan sát thấy trên cả bề mặt mẫu không chứa chất ức chế và mẫu chứa chất ức chế. Tuy nhiên, cường độ các đỉnh Fe thấp hơn khi quan sát thấy trên bề mặt mẫu ức chế.



Hình 3.37. Kết quả phân tích XPS của bề mặt thép mềm khi ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ khi không chứa và chứa 2,4 mM PrCl₃.

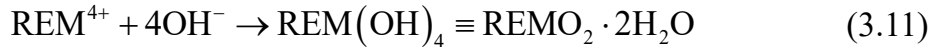
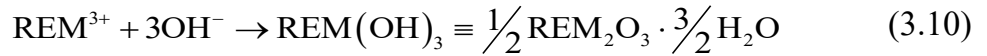
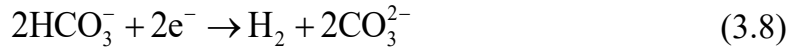
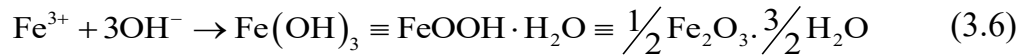
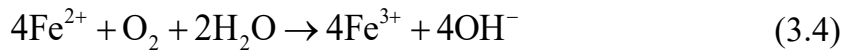
Cụ thể, đỉnh ở khoảng 706,7 eV có thể được gán cho Fe từ nền thép mềm khi ngâm trong dung dịch không chứa chất ức chế. Quá trình hòa tan Fe thành Fe²⁺ giải phóng vào dung dịch, dẫn đến việc quan sát được Fe nguyên chất trên bề mặt thép sau 72 giờ ăn mòn trong dung dịch. Hơn nữa, các đỉnh của FeCO₃ có ở khoảng 710,5 và 723,9 eV trong phổ

Fe 2p, tương ứng với các đỉnh của C 1s ở 288,3 eV trong phổ giãn rộng của C và tín hiệu O ở 532,0 eV trong phổ quét hẹp O 1s. Ngoài ra, các tín hiệu Fe của các sản phẩm Fe_2O_3 , FeO và $\alpha\text{-FeOOH}$ ở khoảng 710,3, 724,3, 709,3 và 711,8 eV, tương ứng với tín hiệu đỉnh O ở 531,1 eV trong phổ O 1s. Việc hình thành các hợp chất Fe(III) trong quá trình này được giải thích bằng sự tiếp xúc của mẫu bề mặt với O_2 trong không khí. Ngay cả ở nhiệt độ phòng và pH ~ 4 của môi trường sục khí CO_2 bão hòa, pH cục bộ tăng do nồng độ proton và cung cấp thêm nồng độ CO_3^{2-} . Phổ quét hẹp của C 1s có sự xuất hiện của ba đỉnh chính, bao gồm một đỉnh ở 288,3 eV gán cho sắt carbonate, hai đỉnh ở 286 và 284,7 eV tương ứng với liên kết C-O và C-C của các sản phẩm gốc C từ cấu trúc thép ban đầu. Phổ O 1s chỉ ra ba đỉnh tín hiệu O 1s ở khoảng 532,0; 729,7 và 531,1 eV, phù hợp với các gốc COO^- , OH^- và O^{2-} có trong nhóm carbonate, hydroxide và oxide sắt. Điều quan trọng là các đỉnh Pr 3d xuất hiện ở mẫu có chất ức chế, trong có cường độ cao của các đỉnh Pr 3d $_{3/2}$ và Pr 3d $_{5/2}$ ở năng lượng liên kết lần lượt vào khoảng 943,1 và 934,1 eV, phù hợp với các giá trị đã báo cáo đối với oxide và hydroxide praseodymium [138]. Vị trí và hình dạng đỉnh Pr 3d $_{5/2}$ chiếm ưu thế, cho thấy sự hiện diện của Pr^{3+} ở dạng Pr_2O_3 hoặc $\text{Pr}(\text{OH})_3$ lắng đọng trên bề mặt thép trong quá trình ức chế. Trong môi trường ăn mòn này, sự xuất hiện của các tín hiệu Pr 3d rõ ràng chứng tỏ các hợp chất gốc Pr hấp phụ hiệu quả và tạo thành phức hợp bề mặt ổn định. Môi trường quan giữa trạng thái hóa học của Pr và môi trường NaCl 0,01 M bão hòa CO_2 làm nổi bật khả năng của các muối Pr tạo thành các lớp thụ động mạnh mẽ, do đó tăng cường khả năng chống ăn mòn trong những điều kiện này.

3.4.5. Cơ chế ức chế ăn mòn của muối chloride đất hiếm

Cơ chế ức chế ăn mòn của các muối đất hiếm REMCl_3 (với REM = Ce, La, Pr) trong môi trường chứa NaCl và bão hòa CO_2 là một quá trình điện hóa phức tạp, được chi phối bởi tương tác đồng thời giữa động học phản ứng anode - cathode và hiện tượng tạo màng kết tủa không tan trên bề mặt thép. Dưới điều kiện CO_2 bão hòa, dung dịch ăn mòn có tính acid yếu (pH ~ 4), các ion kim loại 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, tạo kết tủa hấp phụ lên bề mặt thép, hình thành lớp bảo vệ đối với thép thềm. Ngược lại với DN1 - hợp chất này khơi mào quá trình hình thành lớp màng tại các vị trí anode trước tiên thì các ion REM^{3+} tạo sản phẩm kết tinh thành những mầm đầu tiên ở vị trí cathode. 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, tạo 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 khả năng

được hình thành và phân bố 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^- . Tại vùng anode, sắt một phần bị oxy hóa thành ion Fe^{2+} khuếch tán ra khỏi bề mặt và gặp ion OH^- sinh ra từ vùng cathodic, tạo thành lớp FeOOH cùng các sản phẩm ăn mòn. Tuy nhiên, hàm lượng sản phẩm sắt hydroxide/oxide không hình thành riêng rẽ mà xen phủ với các pha $\text{REM}(\text{OH})_n/\text{REM}_x\text{O}_y$. Cụ thể các quá trình anode (phương trình 3.3 – 3.6) và quá trình cathode (phương trình 3.7 – 3.11) (phản ứng 3.9 được dùng để minh họa cho phản ứng của cerium và praseodymium) diễn ra như sau:



Quá trình xen phủ này được chứng minh qua phổ XPS (O 1s ở ~530 - 531 eV) của mẫu ức chế, thể hiện sự chồng năng lượng liên kết của O^{2-} do cùng tồn tại các oxide của sắt và kim loại đất hiếm. Đồng thời, các tín hiệu Fe 2p cũng suy giảm cho thấy mức độ bao phủ bề mặt bởi các sản phẩm ăn mòn hoặc sản phẩm ức chế ăn mòn đã tăng lên, có thể là lớp màng xen phủ do oxide đất hiếm chiếm ưu thế. Đáng chú ý, các muối kim loại đất hiếm này đều thể hiện cơ chế ức chế hỗn hợp, tác động đồng thời lên cả phản ứng anode và cathode. Tuy nhiên, hiệu ứng chính bắt nguồn từ vùng cathode, nơi REM^{3+} kết hợp với OH^- để hình thành màng bảo vệ có điện trở truyền điện tích cao, làm giảm tốc độ cung cấp electron cho phản ứng hòa tan Fe ở vùng anodic lân cận. Sự phát triển của các pha $\text{REM}(\text{OH})_n/\text{REM}_x\text{O}_y$ hình thành màng sản phẩm bề mặt chứa các thành phần REM-Fe-O che phủ hầu hết bề mặt thép, thể hiện bản chất ức chế hỗn hợp anode-cathode. Một lưu ý rằng, khi phản ứng khử ở cathode được giảm tối thiểu thì khả năng khử HCO_3^- thành CO_3^{2-} là phản ứng không đáng kể. Trong khi đó, giản đồ Pourbaix (Hình 1.3(a)) và biểu đồ thành

phần hệ hoà tan CO_2 (Hình 1.3(b)), không thể tồn tại ion CO_3^{2-} này với hàm lượng cao nên xác suất va chạm giữa các REM^{3+} và ion này là rất thấp.

Tuy nhiên, hiệu suất ức chế có sự chênh lệch không quá lớn giữa các muối (III) chloride của ba nguyên tố La, Ce, Pr, có liên quan mật thiết đến cơ chế ức chế ăn mòn thép. Mặc dù, La, Ce, Pr là ba nguyên tố liên kế thuộc dãy lathanide trên bảng tuần hoàn, do đó các tính chất của chúng có thể giải thích dựa trên sự biến đổi tuần hoàn về cấu hình electron của các ion/nguyên tố. Cấu hình electron của các nguyên tố này lần lượt là ^{57}La : $[\text{Xe}]4f^05d^16s^2$, ^{58}Ce : $[\text{Xe}]4f^25d^06s^2$, ^{59}Pr : $[\text{Xe}]4f^35d^06s^2$. Đối với cấu hình electron của nguyên tố đất hiếm, khi kích thích ở mức năng lượng thấp, một electron 4f sẽ nhảy sang orbital 5d, tạo thành cấu hình có dạng REM^* : $[\text{Xe}]4f^x5d^16s^2$. Trừ trường hợp ^{57}La luôn có cấu hình $5d^16s^2$ ở điều kiện thường do cấu hình $[\text{Xe}]4f^0$ bền vững. Vì vậy, các nguyên tố đất hiếm có số oxy hóa đặc trưng là +3 nên khi hòa tan REMCl_3 vào dung dịch điện ly được hoạt hóa từ quá trình ăn mòn điện hóa, các ion REM^{3+} tồn tại ở dạng ổn định nhất của chúng. Tuy nhiên, đối với Ce và Pr, thế oxy hóa-khử và điều kiện hóa học của môi trường có thể chuyển trạng thái từ REM^{3+} sang REM^{4+} do một electron nữa ở lớp 4f từ ion REM^{3+} có thể bứt ra để đạt trạng thái oxy hóa +4. Do đó, dạng oxy hóa và dạng khử của nguyên tố Ce ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) và Pr ($\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$) chiếm ưu thế trong điều kiện oxy hóa - khử phức tạp trên giao diện của thép mềm và dung dịch ăn mòn. Trong đó, Ce^{4+} là ion dễ tạo thành hơn do hằng số chắn của ion Ce^{3+} ($[\text{Xe}]4f^1$) thấp hơn Pr^{3+} ($[\text{Xe}]4f^2$) tính theo phương pháp gần đúng Slater [139], hay có thể nói, lớp màng hình thành trên nền cerium kém ổn định hơn dẫn đến hợp chất CeCl_3 ghi nhận được hiệu suất ức chế thấp nhất trong số ba muối đất hiếm.

Thêm nữa, ở nhóm lathanide, do hiện tượng co lathanide-actinide [140], theo chiều tăng của điện tích hạt nhân bán kính nguyên tử/bán kính ion đều giảm. Với bán kính nhỏ nhất trong số ba ion khảo sát nhất, ion Pr^{3+} và các sản phẩm thủy phân của nó thể hiện độ che phủ tốt nhất do diện tích bề mặt lớn ở cùng một đơn vị đương lượng tiểu phân (tức cùng nồng độ). Đồng thời, khi các ion này khuếch tán đến giao diện của thép mềm, cùng điện tích dương +3 ở cả ba ion, ion Pr^{3+} sẽ có mật độ điện tích (q/r) lớn nhất dẫn đến liên kết cộng hóa trị giữa $\text{REM}^{\delta+} - \text{OH}^{\delta-}$ trên nền praseodymium có tính ion cao hơn (theo quy tắc Fajans) so với lanthanum và cerium, thuận lợi cho quá trình hấp phụ ban đầu. Do đó, lớp màng được tạo từ Pr^{3+} và các sản phẩm thủy phân thể hiện hiệu suất ức chế ăn mòn tốt nhất trong số ba nguyên tố đất hiếm ($96,36 \pm 0,89\%$ ở 2,4 mM nồng độ) nên trạng thái oxy hóa phù hợp (Pr^{3+} chiếm ưu thế so với Pr^{4+}) và bán kính ion nhỏ. Trong khi đó, cơ chế tạo màng của La^{3+} chỉ mang trạng thái oxy hóa +3 bền vững, tuy nhiên với bán kính ion lớn đã làm

giảm diện tích bề mặt che phủ và tính ion trong tương tác cộng hóa trị của lớp màng. Cuối cùng, với trạng oxy hóa $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ cùng chiếm ưu thế, lớp màng được tạo thành có mức năng lượng không ổn định, năng lượng bám dính bị tiêu hao đáng kể để duy trì trạng thái cân bằng hai mức oxy hóa của cerium, dẫn đến ion Ce^{3+} thể hiện hiệu suất ức chế kém nhất trong số ba ion đất hiếm khảo sát.

Như vậy, có thể khẳng định rằng cơ chế ức chế ăn mòn của các muối đất hiếm REMCl_3 trong môi trường nghiên cứu phụ thuộc chủ yếu vào phản ứng thủy phân và quá trình kết tủa cục bộ của ion REM^{3+} tại vùng cathode. Khi pH cục bộ tăng do phản ứng khử H_2O , các ion REM^{3+} kết hợp với OH^- sinh ra tại bề mặt điện cực để hình thành các pha hydroxide/oxide không tan. Cấu trúc lớp màng này tiếp tục ổn định nhờ sự chồng lấn với sản phẩm ăn mòn, tạo nên một lớp phủ liên tục có khả năng ngăn cản khuếch tán của ion Cl^- và CO_2 . Mặc dù tồn tại khác biệt nhỏ về trạng thái oxy hóa giữa La^{3+} , $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ và bán kính ion, hiệu suất ức chế ăn mòn của ba muối kim loại đất hiếm này không chênh lệch đáng kể, đều đạt trên 93%. Điều này phản ánh sự tương đồng về cấu trúc điện tử, bán kính ion và bản chất hóa học trong nhóm ba nguyên tố đầu tiên của dãy lanthanide. Có rất ít nghiên cứu về khả năng ức chế ăn mòn của các muối kim loại đất hiếm trong môi trường ăn mòn chứa khí CO_2 (Phụ lục 10), do đó đề tài rất có tính mới và thực tiễn cao, được dùng làm nguồn tài liệu tham khảo quý báu cho các nghiên cứu tiếp theo. Mặt khác, các muối chloride đất hiếm LaCl_3 , CeCl_3 và PrCl_3 đã được chứng minh là các chất ức chế ăn mòn hiệu quả, đối với thép mềm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa CO_2 . Đáng chú ý, vì quá trình tạo màng bắt nguồn chủ yếu từ vùng cathode, kết quả này mở ra hướng hiệp trợ ức chế ăn mòn giữa REMCl_3 và hợp chất hữu cơ DN1 phân lập từ lá trầu không, vốn có khả năng hấp phụ lên bề mặt kim loại thông qua liên kết π -d và nhóm chức hydroxyl/phenolic. Sự kết hợp này hứa hẹn hình thành màng lai hữu cơ-vô cơ có độ phủ đồng đều và khả năng bảo vệ toàn diện hơn, góp phần tạo cơ sở khoa học cho việc nghiên cứu và phát triển hệ chất ức chế ăn mòn mới có khả năng hiệp trợ bền vững cho vật liệu thép trong môi trường chứa khí CO_2 .

3.5. Kết quả thử nghiệm khả năng giảm thiểu ăn mòn của hệ ức chế ăn mòn mới

Từ các kết quả đã trình bày ở phần trước, có thể nhận thấy rằng cả hợp chất hữu cơ DN1 phân lập từ lá trầu không và các muối REMCl_3 ($\text{REM} = \text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}$) đều thể hiện hiệu quả ức chế ăn mòn tốt đối với thép mềm trong môi trường CO_2 bão hòa chứa NaCl 0,01 M. Tuy nhiên, cơ chế bảo vệ của hai nhóm chất này mang bản chất khác biệt nhưng bổ trợ lẫn nhau: DN1 phát huy hiệu quả ức chế chủ yếu thông qua cơ chế hấp phụ hóa học tại vị trí hoạt

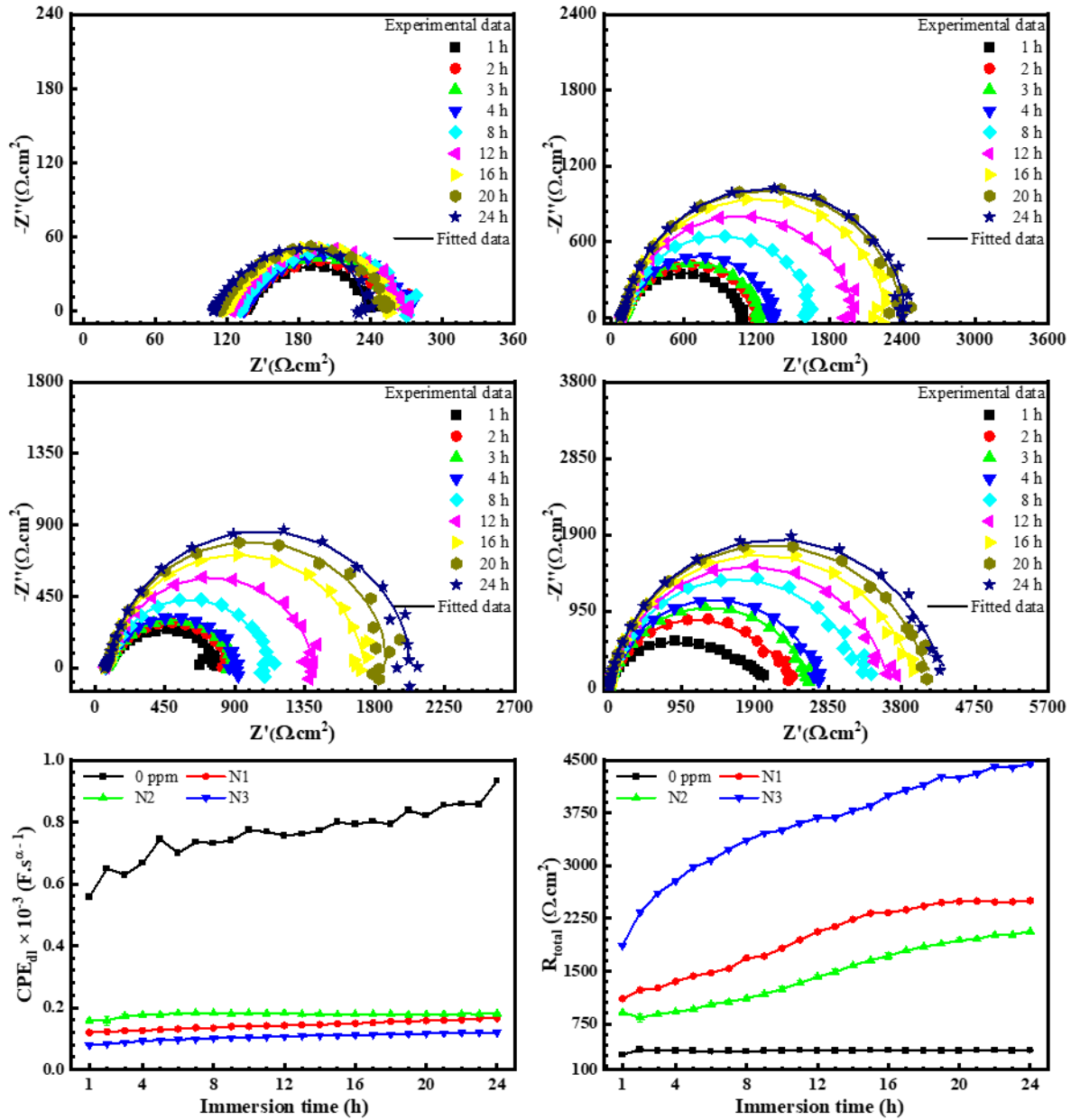
động và phát triển thành màng dựa trên các tương tác vật lý. Trong khi đó, các muối đất hiếm REMCl_3 lại hoạt động thông qua quá trình thủy phân và kết tủa cục bộ của ion REM^{3+} tại vùng cathode, tạo nên lớp hydroxide/oxide vô cơ có độ bền điện hóa cao. Tuy hai cơ chế này đều mang lại hiệu suất ức chế cao, nhưng mỗi hệ riêng lẻ vẫn tồn tại giới hạn riêng: lớp DN1 dễ bị giải hấp ở các vị trí hấp phụ vật lý do bản chất tỏa nhiệt của quá trình ăn mòn; lớp oxide/hydroxide của REM^{3+} phát triển từ vùng cathode nhưng có thể thiếu độ phủ đồng đều ở vùng anode. Sự khác biệt này mở ra một hướng kết hợp để tạo hệ ức chế ăn mòn mới có khả năng bảo vệ toàn diện bề mặt vật liệu. Do đó, phần này của luận án sẽ tập trung vào việc phát triển và đánh giá khả năng giảm thiểu ăn mòn hệ chất ức chế ăn mòn thông qua việc kết hợp thế mạnh của từng thành phần riêng lẻ (hiệp trợ ức chế giữa DN1 và REMCl_3 theo tỷ lệ 12 mM DN1 : 2,4 mM REMCl_3). Do điều kiện thí nghiệm còn nhiều hạn chế (chẳng hạn như điều kiện vận hành và duy trì ổn định dòng khí CO_2 liên tục trong một thời gian dài), trong khi bản chất của quá trình ăn mòn thép trong môi trường nghiên cứu đã được làm rõ ở các phần trước, nên các thí nghiệm ở phần này chỉ khảo sát trong 24 giờ.

3.5.1. Kết quả phân tích điện hóa

Kết quả EIS của thép mềm sau 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M chứa các hệ hỗn hợp DN1 + muối đất hiếm gồm: (N1) DN1 + LaCl_3 , (N2) DN1 + CeCl_3 và (N3) DN1 + PrCl_3 được trình bày trong Hình 3.38-3.41. Hình 3.38 trình bày các biểu đồ Nyquist thu được ở các hệ tương ứng. Ở mẫu không có ức chế Hình 3.38(a), biểu đồ đặc trưng bởi vòng bán nguyệt có đường kính nhỏ, phản ánh tổng điện trở toàn hệ rất thấp. Điều này cho thấy quá trình truyền điện tích qua bề mặt thép xảy ra dễ dàng, lớp sản phẩm ăn mòn hình thành kém bền và không tạo được hàng rào cản trở hiệu quả. Sự xuất hiện của vòng cung duy nhất chứng tỏ cơ chế ăn mòn chủ yếu do phản ứng điện hóa tại bề mặt kim loại mà không có sự đóng góp của lớp sản phẩm ăn mòn.

Ngược lại, ở các mẫu N1-N3, biểu đồ Nyquist đều cho thấy sự mở rộng của vòng cung, đường kính lớn hơn nhiều so với mẫu đối chứng. Đây là dấu hiệu điển hình của việc gia tăng điện trở truyền điện tích, phản ánh bề mặt kim loại được bao phủ bởi lớp màng bảo vệ. Điều này chứng minh rằng lớp màng này đóng vai trò như một hàng rào chắn, ngăn cản sự tiếp cận của ion Cl^- và làm chậm quá trình hòa tan sắt. Trong ba hệ phối trộn, mẫu N3 (Hình 3.38(d)) thể hiện vòng cung lớn nhất, đạt giá trị điện trở phân cực cao nhất. Điều này chỉ ra rằng sự kết hợp giữa Pr^{3+} và DN1 tạo nên lớp film bảo vệ hiệu quả vượt trội. Cơ chế có thể giải thích dựa trên khả năng thủy phân của Pr^{3+} và tạo thành $\text{Pr}(\text{OH})_3$, sau đó chuyển hóa thành các dạng oxide/hydroxide ít tan, bám chặt trên bề mặt thép. Khi phối hợp với

DN1, lớp màng này trở nên đặc khít và ít khuyết tật hơn, từ đó cản trở quá trình truyền điện tích.

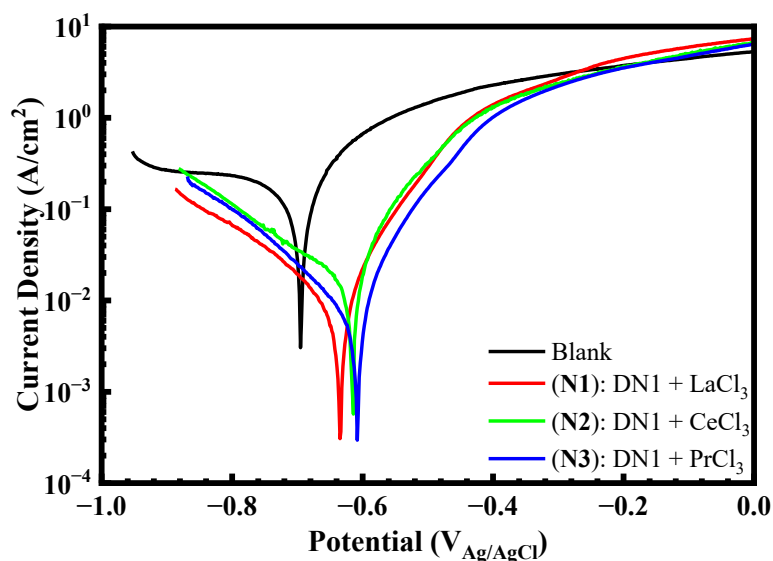


Hình 3.38. Kết quả phân tích tổng trở điện hóa theo đồ thị Nyquist của thép mềm trong 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂: (a) 0; hệ hỗn hợp của (b) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM LaCl₃ (N1); (c) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM CeCl₃ (N2) và (d) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM PrCl₃ (N3).

Đối với mẫu N1 (Hình 3.38 (b)), vòng cung cũng được mở rộng rõ rệt hơn so với mẫu đối chứng, chứng minh vai trò tích cực của La^{3+} trong việc hình thành lớp màng. Tuy nhiên, đường kính vòng cung nhỏ hơn so với N3, cho thấy hiệu quả ức chế thấp hơn Pr^{3+} . Một nguyên nhân có thể do độ tan tương đối cao hơn của $\text{La}(\text{OH})_3$ trong môi trường thử nghiệm, khiến màng bảo vệ dễ bị khiếm khuyết và kém đồng nhất hơn so với lớp màng chứa Pr. Ở mẫu N2 (Hình 3.38 (c)), biểu đồ Nyquist cho thấy vòng cung được cải thiện nhưng mức độ thấp nhất trong ba hệ phối trộn. Mặc dù tổng trở vẫn cao hơn so với DN1 riêng lẻ và hiệu quả của Ce^{3+} có phần hạn chế. Điều này có thể liên quan đến sự tồn tại song song của trạng thái oxy hóa $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, làm lớp màng ít ổn định và biến đổi liên tục trong môi trường bão hòa CO_2 , từ đó dẫn đến khả năng bảo vệ kém đồng đều hơn so với La và Pr. Kết quả phân tích Nyquist cho thấy hệ DN1 với các muối đất hiếm đã cải thiện rõ rệt đặc tính điện hóa của bề mặt thép so với mẫu không chứa chất ức chế. Trong đó, hệ N3 tạo vòng cung lớn nhất, chứng minh hiệu quả ức chế ăn mòn ưu việt nhất so với hai hệ còn lại.

3.5.2. Kết quả phân tích phân cực thế động

Hình 3.39 biểu diễn đường cong phân cực thế động của thép sau 24 giờ ngâm trong dung dịch nghiên cứu khi không và có bổ sung các hệ ức chế N1–N3. Kết quả cho thấy ảnh hưởng rõ ràng của các tác nhân N1 – N3 lên quá trình ăn mòn so với mẫu đối chứng (Blank).



Hình 3.39. Đường cong phân cực thế động của thép trong dung dịch nghiên cứu chứa các hệ hỗn hợp (i) 12 mM DN1 và 2,4 mM LaCl_3 (N1); (ii) 12 mM DN1 và 2,4 mM CeCl_3 (N2) và (iii) 12 mM DN1 và 2,4 mM PrCl_3 (N3).

Ban đầu, đường cong phân cực của mẫu không có chất ức chế thể hiện mật độ dòng ăn mòn cao nhất (i_{corr}) đạt $127,18 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ và điện thế ăn mòn (E_{corr}) ở $-689 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, phản ánh bề mặt kim loại hoạt động mạnh về mặt điện hóa ở tốc độ ăn mòn cao. Sau đó khi thêm hệ chất ức chế vào môi trường nghiên cứu, điện thế ăn mòn dịch chuyển về phía điện thế dương, đồng thời mật độ dòng ăn mòn giảm mạnh, cho thấy các hệ ức chế này giúp ổn định bề mặt về mặt điện hóa, hay nói cách khác là có xu hướng làm giảm các quá trình anode và cathode của phản ứng điện hoá trên bề mặt thép. Khoảng điện thế dịch chuyển dưới 85 mV về phía dương khi so sánh với điện thế ăn mòn của mẫu đối chứng, chứng tỏ đây là hệ ức chế ăn mòn hỗn hợp anode-cathode và ưu tiên ức chế quá trình anode. Đồng thời, khi bổ sung các hệ ức chế, giá trị mật độ dòng điện ăn mòn giảm mạnh, chứng tỏ các hệ chất này đã làm giảm tốc độ ăn mòn.

Bảng 3.4. Kết quả ngoại suy Tafel các đường cong phân cực thể động của các hệ hỗn hợp DN1 và muối đất hiếm

Mẫu	E_{corr} ($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/decade)	$-\beta_c$ (mV/decade)	η (%)	Tốc độ ăn mòn (mm/yr)
0 ppm*	-689 ± 6	$127,18 \pm 5,25$	134 ± 10	549 ± 19	-	0,75
N1	-634.6	$8,16 \pm 0,70$	56 ± 04	106 ± 05	$93,58 \pm 0,61$	0,05
N2	-614.1	$12,73 \pm 0,64$	55 ± 04	160 ± 26	$89,99 \pm 0,65$	0,07
N3	-608.2	$4,20 \pm 0,67$	94 ± 43	88 ± 11	$96,70 \pm 0,54$	0,02

* Kết quả dùng làm tham chiếu cho tất cả các mẫu sử dụng chất ức chế trong 24 giờ

So với mẫu không có chất ức chế, hình dạng đường cong ở 2 nhánh anode và cathode đều có sự thay đổi sang dạng dốc hơn. Cả nhánh anode và cathode đều duy trì ở mật độ ăn mòn nhỏ hơn so với kết quả của mẫu không có chất ức chế ăn mòn. Giá trị i_{corr} giảm, cùng với sự thay đổi hình dạng nhánh anodic/cathodic thể hiện lớp bảo vệ hình thành trên bề mặt thép. Lớp bảo vệ hình thành trên bề mặt thép thông qua quá trình hấp phụ phân tử của các hệ ức chế lên bề mặt, ngăn chặn sự tấn công của các ion gây ăn mòn, làm giảm mạnh mật độ dòng điện cũng như tốc độ ăn mòn. Các thông số ăn mòn được phân tích và liệt kê ở Bảng 3.4. Có thể thấy hệ ức chế N3 có khả năng chống ăn mòn cao nhất đối với thép trong môi trường nghiên cứu với hiệu suất ức chế đạt $96,70 \pm 0,54 \%$, tốc độ ăn mòn giảm từ 0,75 xuống còn 0,23 mm/yr. Ngoài ra, sự thay đổi của các hệ số Tafel (β_a và β_c) cũng phản ánh sự thay đổi cơ chế phản ứng điện hóa trên bề mặt thép. Kết quả khẳng định sự có mặt của các hệ ức chế ăn mòn này đã làm chậm cả quá trình hòa tan kim loại lẫn quá trình khử

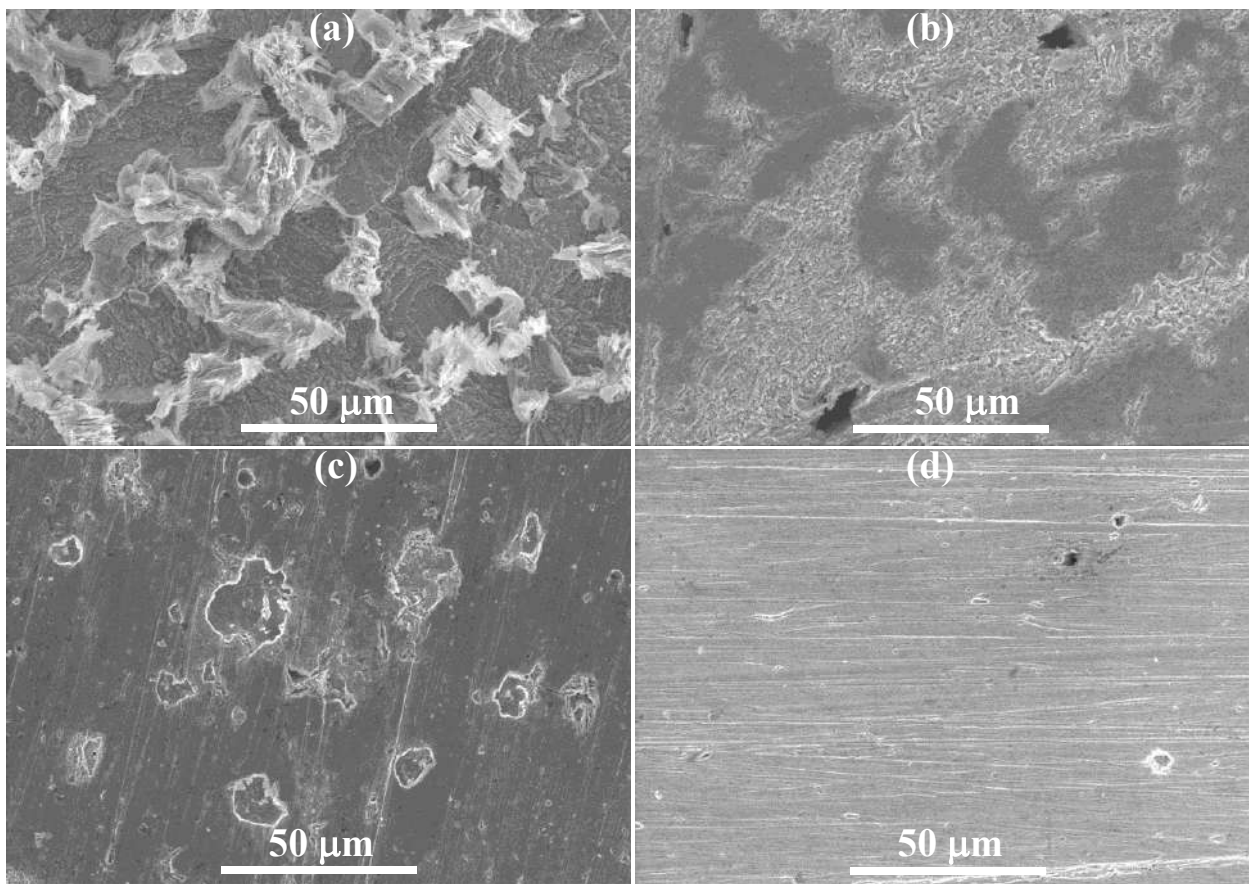
hydrogen/carbonic. Như vậy, kết quả phân cực động và các tham số Tafel cho thấy khi thêm các hệ ức chế N1 – N3, hiệu suất ức chế chống ăn mòn đối với thép trong môi trường chứa NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ được cải thiện rõ ràng. Đặc biệt ở hệ N3 đã tạo nên một lớp màng có tính bảo vệ và phân bố tương đối đồng đều, làm giảm tốc độ ăn mòn của thép trong dung dịch nghiên cứu.

3.5.3. Kết quả phân tích bề mặt

Kết quả phân tích hình thái học bề mặt bằng phân tích SEM được tóm tắt trong Hình 3.40. Có thể thấy khi môi trường chỉ có các tác nhân ăn mòn, bề mặt thép bị phá hủy mạnh, với sự xuất hiện của nhiều mảng vảy xộp, phân bố không đồng đều và xen kẽ các vùng lỗ nhỏ. Các mảng bong tróc số lượng nhiều phản ánh bề mặt thép bị phá hủy nghiêm trọng do ăn mòn trong môi trường nghiên cứu. Bề mặt thép mất hoàn toàn hình thái đặc trưng ban đầu, chứng tỏ phản ứng ăn mòn xảy ra khá nhanh trên bề mặt thép. Khi so sánh với bản đồ phân bố các nguyên tố trong phép đo EDS (Hình 3.41(a)) thì thấy nguyên tố Fe phân bố rộng khắp trên toàn bộ bề mặt thép, trong khi các nguyên tố O và C tập trung chủ yếu tại các mảng vảy do ăn mòn tập trung tại các vùng α -Fe, còn lại các pha liên kim tại ranh giới hạt. Các pha liên kim có thể là pha chứa carbon trong cấu trúc thép và đóng vai trò cathode trong phản ứng điện hóa ăn mòn. Đáng chú ý, nguyên tố Cl được phát hiện rải rác trên toàn bộ bề mặt vật liệu, chứng tỏ ion Cl⁻ hấp phụ và thâm nhập lên toàn bộ bề mặt thép. Từ đó gây ra sự phá hủy mạnh đối với bề mặt thép mềm khi tiếp xúc trực tiếp với môi trường ăn mòn. Sự kết hợp giữa CO₂ và Cl⁻ làm gia tăng đáng kể tính dẫn ion và khả năng khuếch tán điện tích trên bề mặt, từ đó thúc đẩy quá trình hòa tan Fe²⁺.

Khi thêm các hệ ức chế ăn mòn vào môi trường nghiên cứu, bề mặt vật liệu thép có sự cải thiện đáng kể về mức độ ăn mòn và hình thái học bề mặt phụ thuộc vào loại chất ức chế được bổ sung. Đối với trường hợp bổ sung hỗn hợp chất ức chế N1 vào môi trường ăn mòn chứa ion Cl⁻ và khí CO₂ bão hòa, hình thái bề mặt thép mềm được cải thiện. Kết quả hình ảnh SEM (Hình 3.40(b)) và EDS (Hình 3.41(b)) của trường hợp này cho thấy sự cải thiện đáng kể về hình thái và tính đồng nhất bề mặt so với mẫu không có chất ức chế. Cụ thể, bề mặt thép tương đối phẳng, không còn sự xuất hiện của các mảng bong tróc bề mặt thép. Thay vào đó, bề mặt được phủ bởi một lớp màng, khẳng định sự hình thành của lớp bảo vệ bền trên bề mặt thép. Việc không còn quan sát được các cấu trúc xộp hoặc ranh giới ăn mòn rõ rệt cho thấy quá trình ăn mòn đã bị hạn chế nhờ sự tương tác mạnh giữa hỗn hợp ức chế N1 và 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

so với mẫu không bị ức chế, phản ánh sự hiện diện của lớp màng hữu cơ-vô cơ phức tạp, có thể bao gồm các hợp chất phức phối trí giữa La^{3+} và các nhóm chức hữu cơ của hợp chất hydroxychavicol, cùng với một lượng nhỏ sản phẩm ăn mòn như oxide/hydroxide/muối carbonate của sắt cùng với các sản phẩm oxide/hydroxide của lathanium tồn tại trong lớp màng bảo vệ. Đặc biệt, mật độ nguyên tố Cl giảm đáng kể, chứng tỏ khả năng ngăn chặn hấp phụ Cl^- hiệu quả của màng, ngăn cản quá trình khởi phát ăn mòn. Ngoài ra, nguyên tố La xuất hiện rải rác và phân bố đồng đều trên bề mặt, cho thấy sự hiện diện của La trong lớp sản phẩm trên bề mặt kim loại. Sự hiện diện đồng thời của La^{3+} và các thành phần hữu cơ gợi ý sự hình thành liên kết hóa học giữa La^{3+} với nhóm chức của hợp chất hydroxychavicol, trong đó La^{3+} có thể đóng vai trò trung tâm phối trí. Đồng thời, các sản phẩm của nguyên tố đất hiếm này xen kẽ cùng với sản phẩm ăn mòn của sắt, giúp tăng độ ổn định cấu trúc lớp màng bảo vệ.

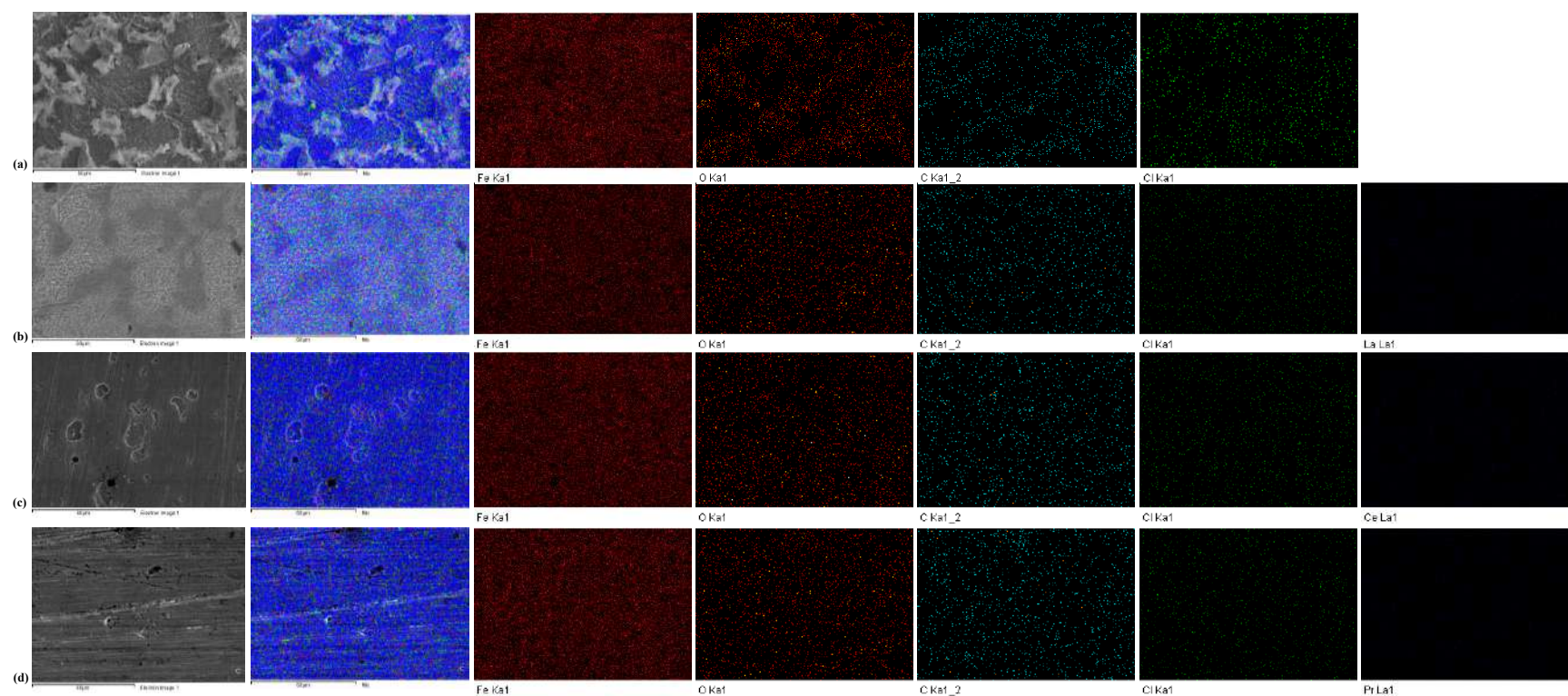


Hình 3.40. Hình thái bề mặt thép sau khi ngâm dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 (a) 0, (b) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM LaCl_3 (N1); (c) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM CeCl_3 (N2) và (d) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM PrCl_3 (N3).

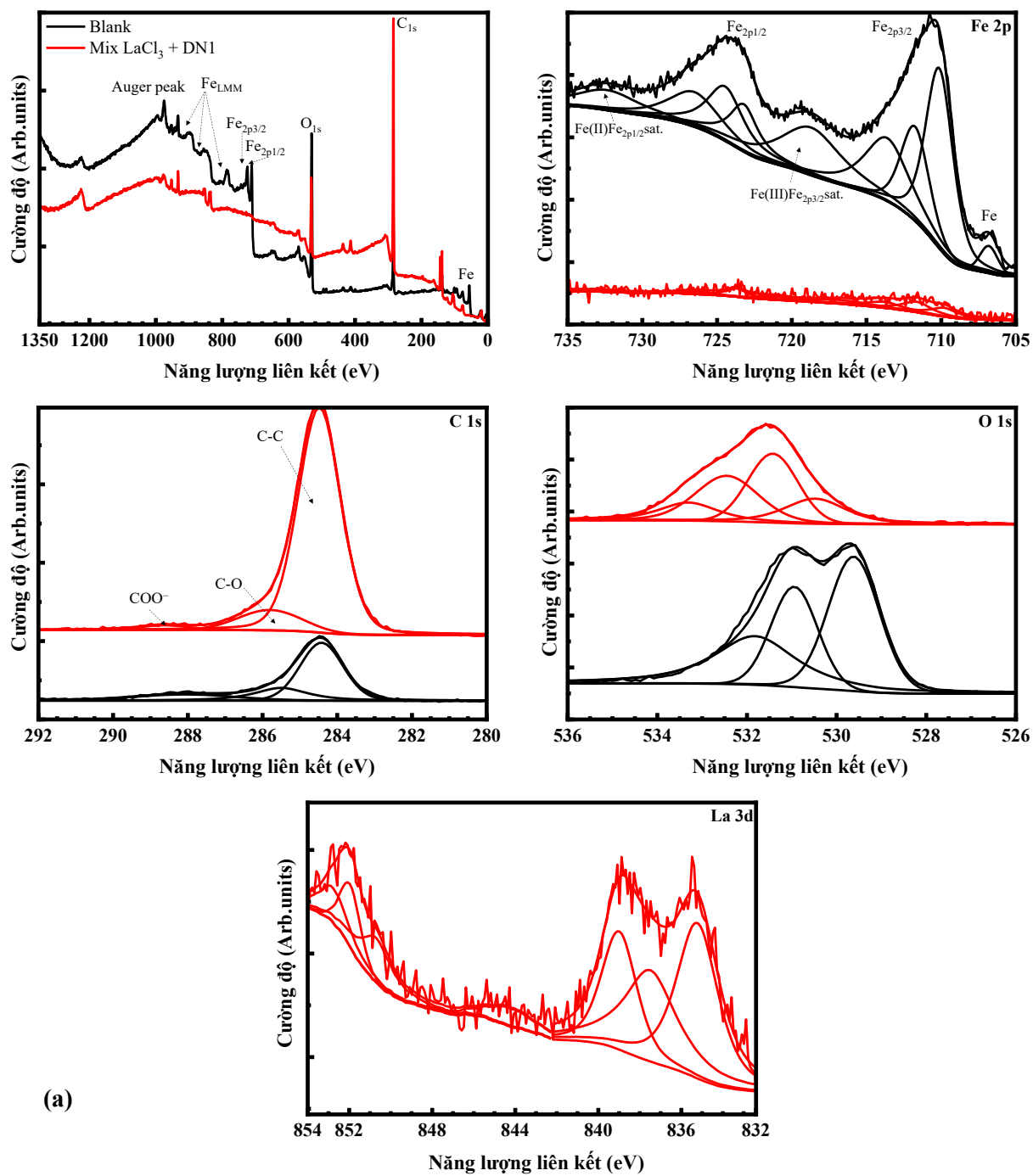
Ở trường hợp khi bổ sung hệ ức chế ăn mòn N_2 (Hình 3.40(c)) thấy có sự hiện diện của các vết mài ban đầu trên bề mặt mẫu thép, đồng thời các vảy xốp và sản phẩm ăn mòn dày đặc khi không bị ức chế hầu như biến mất, chứng tỏ quá trình ăn mòn đã bị hạn chế đáng kể và trên bề mặt thép xuất hiện một lớp màng bảo vệ mỏng, tương đối đồng đều. Tuy nhiên vẫn có thể quan sát được sự xuất hiện một số hố nhỏ rải rác trên bề mặt thép. Những hố nhỏ này có thể là vùng phản ứng cục bộ, nơi lớp màng chưa bao phủ hoàn toàn, hoặc do sự phân hủy của lớp bảo vệ dưới tác động của Cl^- , tuy nhiên mức độ tấn công thấp hơn rõ rệt so với mẫu nền. Kết quả phân tích EDS (Hình 3.41(c)) cho thấy nguyên tố Fe phân bố rộng khắp và sự hiện diện thêm của nguyên tố Ce trên bề mặt mẫu thép, trong khi các nguyên tố O và C xuất hiện với mật độ thấp hơn, gợi ý sự hình thành của lớp màng bảo vệ có bản chất hữu cơ – vô cơ hỗn hợp. Lớp màng bảo vệ này được hình thành từ các hợp chất giữa Ce^{3+} và nhóm chức hữu cơ của hợp chất hydroxychavicol, cùng các sản phẩm khác của cerium và các sản phẩm của sắt. Đáng chú ý, nguyên tố Cl được phát hiện với mật độ thấp và phân bố rải rác, chứng minh lớp màng bảo vệ có khả năng ngăn cản sự thâm nhập của ion Cl^- . Kết hợp giữa quan sát hình thái học và phân tích nguyên tố cho thấy hỗn hợp chất ức chế N_2 đã hình thành lớp màng bảo vệ ổn định và đồng đều, làm giảm quá trình hòa tan anode và khử cathode, từ đó nâng cao đáng kể khả năng chống ăn mòn của thép trong môi trường chứa CO_2 và Cl^- . Ngược lại, trường hợp khi bổ sung hỗn hợp chất ức chế N_3 (Hình 3.40(d)) cho thấy hiệu quả ức chế vượt trội và gần như không còn dấu hiệu ăn mòn. Bề mặt thép trở nên đồng nhất, chỉ xuất hiện một số khuyết tật nhỏ hoặc vết xước cơ học từ quá trình chuẩn bị mẫu. Đặc điểm này chứng tỏ sự hình thành của một lớp màng bảo vệ chắc, bám dính tốt và có tính che phủ cao, giúp ngăn cản hiệu quả sự tiếp xúc trực tiếp giữa kim loại nền và môi trường ăn mòn.

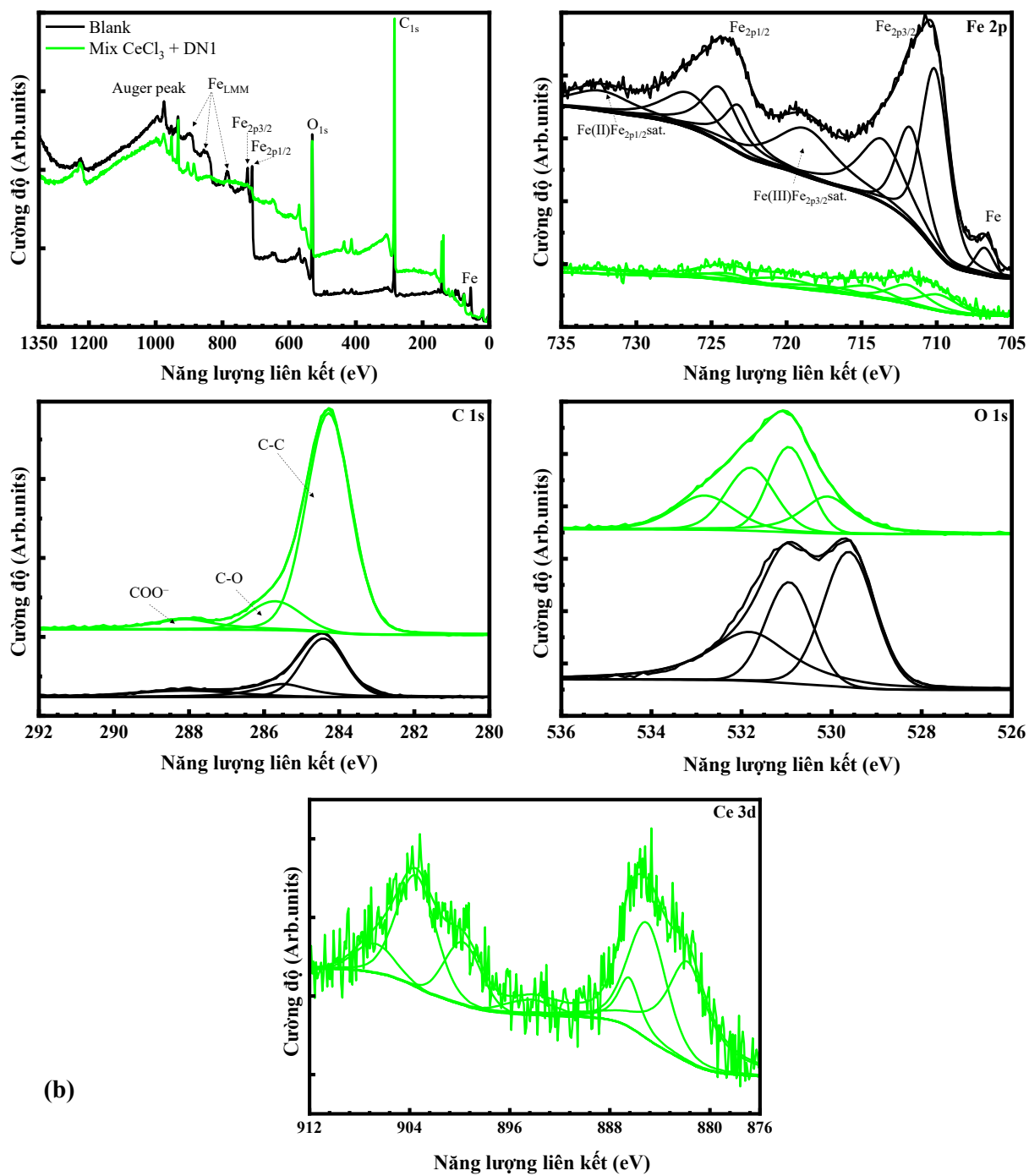
Kết quả EDS (Hình 3.41(d)) cho thấy phân bố đồng đều của nguyên tố Fe trên toàn bề mặt, trong khi các nguyên tố O và C xuất hiện và phân bố đồng đều trên bề mặt thép, phản ánh sự tồn tại của lớp màng bảo vệ hữu cơ – vô cơ hỗn hợp gồm các hợp chất oxide/hydroxide/carbonate của sắt và sản phẩm của praseodymium, kết hợp với hợp chất hydroxychavicol có khả năng hấp phụ mạnh từ hỗn hợp chất ức chế N_3 . Đặc biệt, mật độ nguyên tố Cl rất thấp, phù hợp với sự hiện diện của một lớp sản phẩm trên bề mặt thép có khả năng hạn chế sự tiếp cận của Cl^- đến bề mặt vật liệu. Ngoài ra, sự hiện diện tương đối đồng đều của Pr cho thấy các sản phẩm chứa Pr được phân bố tương đối đồng nhất trong lớp sản phẩm bề mặt thép. Kết hợp với các kết quả điện hóa, điều này gợi ý khả năng tương tác giữa Pr^{3+} và các nhóm chức hữu cơ trong hỗn hợp chất ức chế N_3 , góp phần ổn định lớp hấp phụ bảo vệ và góp phần ức chế đồng thời cả quá trình anode và cathode. Dựa vào kết

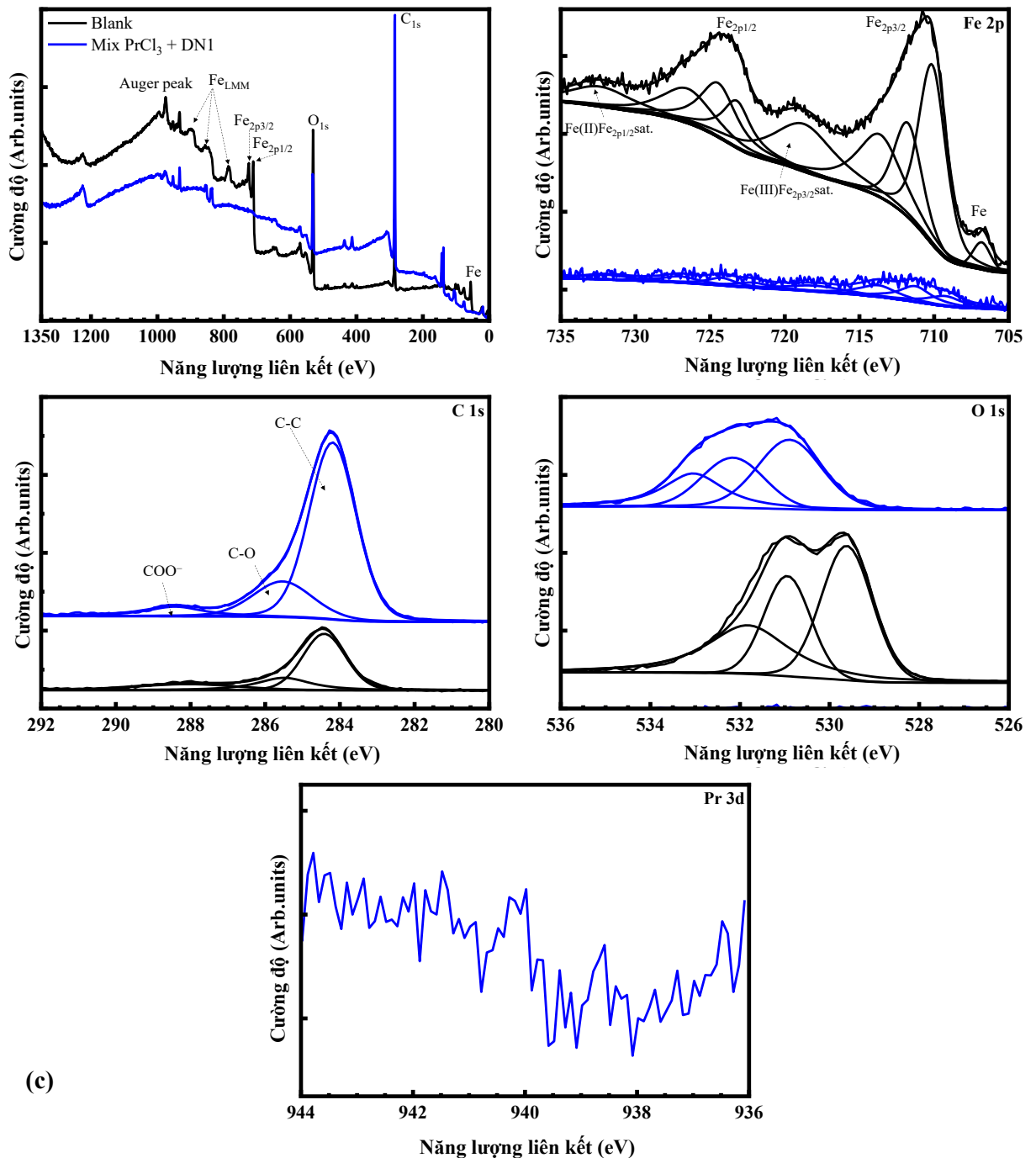
quả phân tích bề mặt SEM và EDS khi cho các hỗn hợp chất ức chế N1–N3 vào môi trường ăn mòn chứa NaCl và bão hòa khí CO₂ đều cho thấy hiệu quả ức chế ăn mòn cao của các hỗn hợp này. Có thể nhận thấy bề mặt thép trong trường hợp bổ sung hệ chất N3 là ít bị phá hủy nhất và có thể quan sát rõ hình thái bề mặt thép mềm sau khi ngâm 24 giờ. Kết quả hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích điện hóa thu được và trình bày ở trên. Điều này chứng tỏ hệ hỗn hợp N3 thể hiện khả năng bảo vệ tốt, giúp hình thành lớp màng bảo vệ ổn định, đồng nhất và ngăn cản hiệu quả quá trình ăn mòn gây ra bởi sự kết hợp của CO₂ và Cl⁻. Do đó, hệ chất ức chế N3 gồm hợp chất hydroxychavicol và muối PrCl₃ được xem là chất ức chế hỗn hợp hiệu quả nhất khi so sánh với các chất và hệ chất khác trong nghiên cứu này.



Hình 3.41. Kết quả đo SEM/EDS hiển thị hình ảnh quang phổ đã xử lý trên bề mặt thép mềm sau khi tiếp xúc với dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ trong (a) không có chất ức chế, (b) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM LaCl₃ (N1); (c) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM CeCl₃ (N2) và (d) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM PrCl₃ (N3).







Hình 3.42. Kết quả đo XPS của bề mặt thép mềm sau khi ngâm trong 24 giờ trong dung dịch NaCl 0,01 M bão hòa CO_2 có chứa hỗn hợp ức chế (a) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM LaCl_3 (N1); (b) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM CeCl_3 (N2) và (c) 12 mM hydroxychavicol và 2,4 mM PrCl_3 (N3).

Hình 3.42 trình kết quả phân tích XPS của thép sau 24 giờ nhúng trong dung dịch không thêm và thêm các hệ ức chế N1, N2 và N3. Kết quả xác nhận sự tồn tại của các

nguyên tố, bao gồm Fe 2p, C 1s và O 1s, cũng như các đỉnh Auger của các đỉnh nhiễu Fe(II)Fe 2p và Fe(III)Fe 2p trong tất cả các kết quả quan sát được. Nhìn chung, ở tất cả phổ tổng của các trường hợp đều có sự xuất hiện đầy đủ tín hiệu của các nguyên tố có trên bề mặt thép như Fe, O, C trên cả mẫu ức chế và mẫu không ức chế, được thể hiện ở Hình 3.42(a). Đặc biệt, có thể quan sát thấy sự xuất hiện nguyên tố kim loại đất hiếm trên các mẫu thép khi thêm hệ chất ức chế vào, chứng tỏ có sự hấp phụ của các nguyên tố này lên bề mặt thép, nhằm góp phần vào việc hình thành lớp màng bảo vệ. Đối với mẫu không bổ sung chất ức chế, phổ quét hẹp của Fe 2p cho thấy sự xuất hiện 2 đỉnh tín hiệu lớn của Fe 2p_{1/2}, Fe 2p_{3/2} lần lượt ở 723,8; 710,3 eV và tín hiệu của các đỉnh nhiễu Fe(II)Fe 2p_{1/2} và Fe(III)Fe 2p_{3/2} nằm ở khoảng 733,1 và 719,1 eV. Ngoài ra còn quan sát thấy tín hiệu của nguyên tố Fe⁰ ở khoảng 706,7 eV đối với mẫu ngâm trong dung dịch không chứa chất ức chế. Ngoài ra các đỉnh tín hiệu ở khoảng 710,5 và 723,9 eV có thể là của sắt carbonate, ứng với các đỉnh C ở 288,3 eV trong phổ C 1s, đỉnh O tại 532,0 eV trong phổ O 1s. Các đỉnh tín hiệu khác của sắt ở khoảng 710,3; 724,3; 709,3 và 711,8 eV trong phổ Fe 2p, có thể là tín hiệu của các sản phẩm ăn mòn của Fe như Fe_xO_y (FeO, Fe₂O₃) và α -FeOOH, ứng với các đỉnh tín hiệu O 1s ở 531,1 eV. Tuy nhiên, khi bổ sung hệ hỗn hợp chất ức chế ăn mòn vào dung dịch, tất cả cường độ các tín hiệu của Fe giảm đáng kể. Đặc biệt là sự biến mất của tín hiệu Fe⁰ ở các mẫu ức chế, chứng tỏ bề mặt thép gần như bị che phủ bởi lớp màng bảo vệ được hình thành từ hợp chất hydroxychavicol và các sản phẩm khác của muối kim loại đất hiếm, ức chế hiệu quả quá trình ăn mòn thép trong môi trường nghiên cứu.

Phổ quét hẹp của C 1s cho thấy tín hiệu ba đỉnh chính; bao gồm một đỉnh ở 288,3 eV ứng với liên kết C-O, ứng với tín hiệu tại 531 eV của O trong phổ O 1s. Ngoài ra, hai đỉnh ở 286 và 284,7 eV ứng với liên kết C-C và C-H của các sản phẩm gốc C từ cấu trúc thép ban đầu hay của hợp chất hữu cơ hấp phụ lên bề mặt thép. Ngoài ra, các năng lượng liên kết của C 1s này ở mẫu ức chế cao hơn mẫu không ức chế, chứng tỏ lớp màng bảo vệ được hình thành từ các sản phẩm có chứa C hoặc chất hữu cơ bám trên bề mặt thép mềm có khả năng chống ăn mòn hiệu quả. Phổ quét hẹp của O 1s cho thấy tín hiệu ba đỉnh chính ở khoảng 528,8-532 eV, cụ thể ở 529,5; 531 và 532,2 eV phù hợp với các sản phẩm ăn mòn của sắt ở mẫu có và không có chất ức chế. Đặc biệt có sự xuất hiện thêm 1 tín hiệu đỉnh ở 533,2 eV, ứng với sự tín hiệu C-O khi có sự liên kết giữa hợp chất hữu cơ với bề mặt thép. Mặt khác, khi mẫu ở môi trường không có chất ức chế, các tín hiệu O 1s này có cường độ mạnh và rõ ràng. Tuy nhiên khi hệ thống có thêm chất ức chế thì cường độ các đỉnh này giảm mạnh, đồng thời các đỉnh tín hiệu chuyển sang vùng năng

lượng cao hơn. Điều này cho thấy nguyên tử O một phần tạo thành các liên kết trên bề mặt thép bằng các sản phẩm oxide/hydroxide/carbonate của sắt hay kim loại muối đất hiếm, một phần O khác trong các nhóm chức của hợp chất hữu cơ liên kết với thép nhờ lực hút tĩnh điện tạo thành lớp màng bảo vệ phủ trên bề mặt thép, giúp ngăn cản sự tấn công của các tác nhân ăn mòn và giảm sự hòa tan của sắt, hạn chế tốc độ ăn mòn của thép trong môi trường nghiên cứu khi chứa các hệ chất ức chế ăn mòn.

Một điểm đáng lưu ý nữa là khi môi trường ăn mòn có bổ sung các chất ức chế N1-N3, thấy có sự xuất hiện của các đỉnh tín hiệu của các kim loại muối đất hiếm, cụ thể là sự xuất hiện của đỉnh La 3d trong hệ N1, đỉnh Ce 3d trong hệ N2, đỉnh Pr 3d trong hệ N3. Phổ quét hẹp của La 3d trong hệ N1 cho thấy có hai đỉnh đặc trưng của La 3d_{5/2} và La 3d_{3/2}, bao gồm các sản phẩm của La dạng La₂O₃, La(OH)₃ và LaCO₃ lần lượt ở năng lượng liên kết 851, 834 và 838 eV [134]. Phổ Ce 3d của hệ N2 thể hiện hai trạng thái của Ce 3d_{3/2} đối với các ion Ce³⁺ tại các đỉnh xung quanh 899,3 và 904,1 eV và trạng thái điện tử Ce 3d_{3/2} của các ion Ce⁴⁺ tại 884, 885,8 và 892,3 eV [136]. Phổ Pr 3d của hệ N3 chỉ rõ 2 đỉnh cường độ cao của Pr 3d_{3/2} và Pr 3d_{5/2} ở năng lượng liên kết lần lượt vào khoảng 943,1 và 934,1 eV, phù hợp với các giá trị đối với oxide và hydroxide praseodymium. Sự xuất hiện của các tín hiệu kim loại đất hiếm này cho thấy các hợp chất gốc REM hấp phụ hiệu quả và tạo thành các sản phẩm đóng góp vào lớp bảo vệ ổn định hình thành trên bề mặt thép. Mối tương quan giữa trạng thái hóa học của các REM với bề mặt thép trong môi trường ăn mòn bão hòa khí CO₂ 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.

3.5.3. Cơ chế ức chế ăn mòn

Trong môi trường bão hòa CO₂ (pH ~ 4) quá trình ăn mòn diễn ra nhanh chóng với sự hòa tan nguyên tố Fe trên bề mặt thép thành ion Feⁿ⁺, tạo ra sự chênh lệch điện tích trên bề mặt thép không đồng nhất, hình thành nhiều vùng anode và cathode. Quá trình hòa tan Fe diễn ra ở vùng anode, trong khi ở vùng cathode diễn ra quá trình khử H⁺ thành khí hydrogen, làm bề mặt thép bị hư hỏng và phá hủy mạnh, như quan sát thấy ở kết quả phân tích SEM và EDS. Ngoài ra, sự có mặt của ion Cl⁻ trong dung dịch giúp thúc đẩy ăn mòn cục bộ do phá vỡ lớp sản phẩm yếu được hình thành trên bề mặt thép như oxide/hydroxide/carbonate của sắt. Do đó, các phân tích xuyên suốt luận án với độ lặp

cao đều chỉ ra rằng thép mềm bị ăn mòn và phá hủy ở tốc độ cao dưới các tác động của môi trường chứa ion chloride và bão hoà khí CO_2 .

Khi bổ sung hệ các chất ức chế N1-N3 (gồm hợp chất hữu cơ cô lập được từ lá trầu không – hydroxychavicol và muối chloride của kim loại đất hiếm) vào môi trường thử nghiệm chứa NaCl 0,01 M và bão hòa 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. Bên cạnh đó, các nhóm allyl và vòng benzene có khả năng tham gia vào việc 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. Như vậy có thể nhận định rằng hydroxychavicol là chất ức chế ăn mòn có khởi phát điểm từ anode của hợp kim trong dung dịch điện ly. 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. Trong trường hợp đơn lẻ, các hydroxide/oxide đất hiếm sẽ xen phủ với lớp sản phẩm ăn mòn giữa các nguyên tố REM-Fe-O. Khi được hiệp trợ với hydroxychavicol, 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 các ion chloride được giảm thiểu đáng kể. Các kết quả phân tích điện hoá cũng cho thấy hiệu suất ức chế đạt $93,58 \pm 0,61\%$ đối với hệ N1, $89,99 \pm 0,65\%$ đối với hệ N2, $96,70 \pm 0,54\%$ đối với hệ N3. Lớp màng bảo vệ hình thành đồng đều trên toàn bộ bề mặt thép, ổn định theo thời gian, hạn chế đáng kể các khuyết tật, đóng vai trò chủ đạo cách ly bề mặt kim loại nền với ion gây ăn mòn và xâm nhập gây ăn mòn cục bộ của ion chloride. Cụ thể, màng hỗn hợp làm tăng điện trở phân cực (R_p), giảm điện dung bề mặt và làm giảm giá trị mật độ dòng ăn mòn (i_{corr}). Hệ chất ức chế này hoạt động như chất ức chế hỗn hợp anode- cathode, nhưng thiên về ức chế anode như phân tích ở trên.

Trong các hệ ức chế thử nghiệm trên, hiệu suất ức chế ăn mòn cho thấy khả năng chống ăn mòn ở hệ $\text{N2} < \text{N1} < \text{N3}$. Nguyên nhân của sự khác biệt này có lẽ do sự khác nhau về thành phần các muối kim loại đất hiếm trong trường hợp riêng rẽ ($\text{CeCl}_3 < \text{LaCl}_3 < \text{PrCl}_3$). Điều này có nghĩa là sự phối trộn muối kim loại đất hiếm và hydroxychavicol không làm ảnh hưởng đến thế mạnh của từng chất ức chế độc lập: hydroxychavicol đóng vai trò ức chế anode chủ đạo trong khi REM^{3+} chủ động thủy phân tại cathode. Do đó,

hiệu suất ức chế của toàn hệ phụ thuộc đặc trưng về cấu hình electron của ion kim loại đất hiếm.

Như đã trình bày ở trên, nguyên tố Ce có hai dạng tồn tại với số oxy hóa +3 và +4 nên 2 trạng thái này thường xuyên chuyển đổi, dẫn tới giảm độ bền của lớp sản phẩm được hình thành từ ion này và hợp chất hữu cơ. Trong khi đó, Pr cũng có 2 trạng thái số oxy hóa là +3 và +4, tuy nhiên +3 chiếm ưu thế hơn nên sự chuyển đổi giữa các số oxy hóa trong dung dịch cũng hạn chế, giúp lớp màng bảo vệ từ ion này cũng bền hơn so với Ce. Đặc biệt, La chỉ có 1 trạng thái là +3 nên lớp màng hình thành khá bền vững. Do đó, hệ chất ức chế hỗn hợp N2 có hiệu suất chống ăn mòn thấp nhất so với 2 hệ ức chế N1 và N3. Đáng chú ý, do bán kính ion nhỏ nhất của Pr^{3+} (1,13 Å), giúp tăng cường độ che phủ bề mặt và tương tác của oxide/hydroxide praseodymium có tính ion cao hơn so với hydroxide lanthanum, nên hệ chất ức chế N3 có hiệu suất ức chế ăn mòn cao nhất ngay cả với sự chuyển đổi trạng thái oxy hóa giữa +3 và +4, các kết tủa gốc praseodymium vẫn thể hiện độ ổn định phù hợp và độ che phủ tối ưu, có khả năng xen phủ với lớp bảo vệ hữu cơ từ hợp chất hữu cơ, do đó đảm bảo khả năng bảo vệ vượt trội cho bề mặt thép mềm. So với các chất ức chế nghiên cứu khi bổ sung riêng lẻ từng hợp chất như cao lá trầu không, hợp chất hydroxychavicol hay muối kim loại đất hiếm, hệ chất ức chế N1-N3 thể hiện khả năng chống ăn mòn hiệu quả nhất đối với thép mềm trong môi trường chứa NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 . Như vậy, việc phối trộn muối đất hiếm với hydroxychavicol tạo ra cơ chế ức chế ăn mòn hiệp trợ, trong đó các ion đất hiếm ưu tiên kết tủa dưới dạng hydroxide/oxide hình thành lớp bảo vệ vô cơ ổn định, trong khi hydroxychavicol hấp phụ mạnh thông qua các tâm electrophile, che phủ bề mặt kim loại và hạn chế sự xâm nhập của ion chloride. 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 mềm hoạt động trong môi trường chứa ion chloride và khí CO₂. Kết quả nghiên cứu thu được cụ thể như sau:

- ✓ Đề tài đã cô lập thành công hợp chất hydroxychavicol là hợp chất chính trong lá trà không với hàm lượng lên tới 10,59% và tỷ lệ diện tích peak HPLC tại 254 nm đạt 98,954% bằng phương pháp sắc ký cột;
- ✓ Cao chiết (phân cực) lá trà không và hợp chất hydroxychavicol được thử nghiệm như là những chất ức chế ăn mòn mới cho thép mềm trong môi trường chứa ion chloride và khí CO₂. Cả hai đều thể hiện là những chất ức chế ăn mòn hỗn hợp anode – cathode và đạt hiệu suất khá cao $69,18 \pm 3,15\%$ tại 1800 ppm cao chiết và đặc biệt hợp chất DN1 đạt hiệu suất lên đến $88,9 \pm 1,78\%$ tại 12mM. Đặc biệt, hợp chất hydroxychavicol có khả năng phá vỡ hiện tượng anode nhỏ - cathode lớn để ức chế ăn mòn cục bộ cho thép trong dung dịch nghiên cứu;
- ✓ Muối chloride của kim loại đất hiếm (CeCl₃, LaCl₃ và PrCl₃) cũng được thử nghiệm như là những chất ức chế ăn mòn riêng lẻ. Kết quả cho thấy những muối này hoạt động như những chất ức chế hỗn hợp 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. Hơn thế nữa, cả CeCl₃, LaCl₃ và PrCl₃ đều có khả năng phá vỡ hiện tượng anode nhỏ - cathode lớn để ức chế ăn mòn cục bộ cho thép;
- ✓ Hệ ức chế ăn mòn mới được thiết lập và thử nghiệm bằng cách kết hợp thể mạnh của hợp chất 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 $89,99 \pm 0,65\%$, $93,58 \pm 0,61\%$, $96,70 \pm 0,54\%$.

KẾT QUẢ MỚI CỦA ĐỀ TÀI

Luận án đã cho thấy khả năng ức chế ăn mòn hiệu quả đối với thép mềm trong môi trường ăn mòn khắc nghiệt (chứa cả ion chloride và khí CO_2 bão hòa) của cao lá trầu không - một loại cây bản địa ở Việt Nam và hợp chất hydroxychavicol được cô lập có hàm lượng lớn từ cao phân cực lá trầu.

Trong những nghiên cứu gần đây liên quan đến chất ức chế ăn mòn “xanh” cho kim loại, hầu hết các kết quả chỉ dừng lại ở việc khảo sát sử dụng cao chiết thô trong môi trường acid và các định hướng ứng dụng mà chưa chỉ ra được cơ chế ức chế cũng như chưa giải quyết được các nhược điểm của cao chiết thực vật như sự tương tác phức tạp giữa các thành phần hợp chất trong cao chiết và quá trình hấp phụ bất định hướng dẫn đến sự hình thành lớp màng bảo vệ không đồng đều và thiếu ổn định trên bề mặt kim loại. Do đó, luận án không chỉ khảo sát thành công khả năng ức chế ăn mòn của cao chiết lá trầu không mà còn phân lập và ứng dụng chất chính – hydroxychavicol trong cao chiết làm chất ức chế ăn mòn, nhằm bảo vệ kim loại trong môi trường chứa cả ion chloride và bão hòa khí CO_2 . Với ưu điểm tự tạo màng, không bị cản trở ức chế bởi các thành phần khác từ cao chiết gốc, hợp chất hydroxychavicol đã khắc phục được nhược điểm trên và nâng cao được hiệu suất ức chế ăn mòn so với cao chiết lá trầu không. Thậm chí, khi kết hợp cùng các muối kim loại đất hiếm, hệ ức chế ăn mòn mới khởi phát đồng đều từ anode – cathode, bảo vệ hiệu quả bề mặt kim loại.

Khả năng ức chế ăn mòn của các muối kim loại đất hiếm và hệ hỗn hợp từ các muối REMCl_3 và hydroxychavicol cũng được thể hiện qua các phép đo điện hóa và phân tích bề mặt vật liệu trước và sau khi thêm chất/hệ chất ức chế ăn mòn. Các kết quả nghiên cứu đều cho thấy hiệu suất ức chế ăn mòn cao của chất/ hệ chất đối với thép trong môi trường ăn mòn (đều trên 80%) 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 của các hệ chỉ chứa một hợp chất duy nhất đóng vai trò ức chế ăn mòn.

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 sự 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. 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.

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..., đánh giá độc tính đối với hệ ăn mòn thép mềm trong môi trường chứa ion chloride và bão hòa khí CO₂.
- ✓ Khảo sát hệ chất ức chế ăn mòn mới với thời gian ngâm dài hơn nhằm đảm bảo độ bền và độ ổn định của lớp màng được hình thành trên bề mặt kim loại.
- ✓ Hệ ức chế mới N3 (hydroxychavicol + PrCl₃) 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 (~3 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 + PrCl₃).

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

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” (Phụ lục 11).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Y.-S. Choi, D. Young, S. Nešić, L.G.S. Gray, Wellbore integrity and corrosion of carbon steel in CO₂ geologic storage environments: A literature review, *Int. J. Greenh. Gas Control* 16 (2013) S70–S77. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.12.028>.
- [2] T. Islam, H.M.M.A. Rashed, Classification and application of plain carbon steels, in: *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, Elsevier, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10268-1>.
- [3] M.K. Pal, M. Lavanya, Corrosion of mild steel: a microbiological point of view, *Can. Metall. Q.* 61 (2022) 292–308. <https://doi.org/10.1080/00084433.2022.2046907>.
- [4] A. Kahyarian, M. Achour, S. Nesic, CO₂ corrosion of mild steel, in: *Trends Oil Gas Corros. Res. Technol.*, Elsevier, 2017: pp. 149–190. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101105-8.00007-3>.
- [5] D.A. Jones, D. A. Jones, D.A. Jones, Principles and prevention of corrosion, 2nd ed., Prentice Hall, Singapore, 1997.
- [6] M. Gao, X. Pang, K. Gao, The growth mechanism of CO₂ corrosion product films, *Corros. Sci.* 53 (2011) 557–568. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.060>.
- [7] A. Kahyarian, M. Achour, S. Nesic, Mathematical modeling of uniform CO₂ corrosion, in: *Trends Oil Gas Corros. Res. Technol.*, Elsevier, 2017: pp. 805–849. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101105-8.00034-6>.
- [8] T. Tanupabrunsun, Thermodynamics and kinetics of carbon dioxide corrosion of mild steel at elevated temperatures, Ohio University, 2013.
- [9] B.R. Fazal, T. Becker, B. Kinsella, K. Lepkova, A review of plant extracts as green corrosion inhibitors for CO₂ corrosion of carbon steel, *Npj Mater. Degrad.* 6 (2022) 5. <https://doi.org/10.1038/s41529-021-00201-5>.
- [10] S. Nesic, J. Postlethwaite, S. Olsen, An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions, *Corrosion* 52 (1996) 280–294. <https://doi.org/10.5006/1.3293640>.
- [11] A.M.T. C. Bersani, L. Citro, R.V. Gagliardi, R. Sacile, Accident occurrence evaluation in the pipeline transport of dangerous goods, *Chem. Eng. Trans* 19 (2010) 249–254.
- [12] S.D. Zhu, G.S. Zhou, J. Miao, R. Cai, J.F. Wei, Mechanical properties of CO₂

- corrosion scale formed at different temperatures and their relationship to corrosion rate, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 47 (2012) 171–177. <https://doi.org/10.1179/1743278211Y.0000000023>.
- [13] S.G. Hellevik, I. Langen, J.D. Sørensen, Cost optimal reliability based inspection and replacement planning of piping subjected to CO₂ corrosion, *Int. J. Press. Vessel. Pip.* 76 (1999) 527–538. [https://doi.org/10.1016/S0308-0161\(99\)00028-9](https://doi.org/10.1016/S0308-0161(99)00028-9).
- [14] M. Leary, Materials selection and substitution using aluminium alloys, in: *Fundam. Alum. Metall.*, Elsevier, 2011: pp. 784–827. <https://doi.org/10.1533/9780857090256.3.784>.
- [15] U.E. Klotz, C. Solenthaler, P.J. Uggowitzer, Martensitic–austenitic 9–12% Cr steels—Alloy design, microstructural stability and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A* 476 (2008) 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.04.093>.
- [16] C.-L. Wang, H.-D. Guo, J. Fang, S.-X. Yu, X.-Q. Yue, Q.-H. Hu, C.-W. Liu, J.-X. Zhang, R. Zhang, X.-S. Xu, Y. Hua, Y.-X. Li, The role of Cr content on the corrosion resistance of carbon steel and low-Cr steels in the CO₂-saturated brine, *Pet. Sci.* 20 (2023) 1155–1168. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2022.11.016>.
- [17] C. de Waard, U. Lotz, D.E. Milliams, Predictive model for CO₂ corrosion engineering in wet natural gas pipelines, *Corrosion* 47 (1991) 976–985. <https://doi.org/10.5006/1.3585212>.
- [18] M. Demirors, The history of polyethylene, in: 2011: pp. 115–145. <https://doi.org/10.1021/bk-2011-1080.ch009>.
- [19] M.K. Nazal, M.A.J. Mazumder, Anticorrosive Coating, in: 2018: pp. 1–27. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92067-2_24-1.
- [20] Y. Zhou, Y. Yu, W. Guo, F. Xing, M. Guo, Development of inorganic anticorrosive coatings for steel bars: Corrosion resistance testing and design, *Cem. Concr. Compos.* 152 (2024) 105612. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105612>.
- [21] S.R.S.R. Kandavalli, G.B. Rao, P.K. Bannaravuri, M.M.K. Rajam, S.R.S.R. Kandavalli, S.R. Ruban, Surface strengthening of aluminium alloys/composites by laser applications: A comprehensive review, *Mater. Today Proc.* 47 (2021) 6919–6925. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.191>.
- [22] O.Ø. Knudsen, A. Forsgren, *Corrosion Control Through Organic Coatings*, CRC Press, Second edition. | Boca Raton : a CRC title, part of the Taylor & Francis,

- part of the Taylor & Francis, 2017. <https://doi.org/10.1201/9781315153186>.
- [23] F. Blin, S.G. Leary, K. Wilson, G.B. Deacon, P.C. Junk, M. Forsyth, Corrosion mitigation of mild steel by new rare earth cinnamate compounds, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 591–599. <https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000021932.87043.7b>.
- [24] R.P. Farrell, P.A. Lay, New insights into the structures and reactions of chromium(V) complexes: implications for chromium(VI) and chromium(V) oxidations of organic substrates and the mechanisms of chromium-induced cancers, *Comments Inorg. Chem.* 13 (1992) 133–175. <https://doi.org/10.1080/02603594.1992.11102160>.
- [25] M.S. Vukasovich, J.P.G. Farr, Molybdate in corrosion inhibition—A review, *Polyhedron* 5 (1986) 551–559. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84963-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84963-3).
- [26] M. Costa, C.B. Klein, Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans, *Crit. Rev. Toxicol.* 36 (2006) 155–163. <https://doi.org/10.1080/10408440500534032>.
- [27] B. Barman, M.K. Banjare, Deep understanding of corrosion inhibition mechanism based on first-principle calculations, in: *Comput. Model. Simulations Des. Corros. Inhib.*, Elsevier, 2023: pp. 55–78. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95161-6.00017-5>.
- [28] L. Yohai, W. Schreiner, M. Vázquez, M.B. Valcarce, Phosphate ions as effective inhibitors for carbon steel in carbonated solutions contaminated with chloride ions, *Electrochim. Acta* 202 (2016) 231–242. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.167>.
- [29] X. Liu, P. Feng, Y. Cai, X. Yu, C. Yu, Q. Ran, Carbonation behavior of calcium silicate hydrate (C-S-H): Its potential for CO₂ capture, *Chem. Eng. J.* 431 (2022) 134243. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134243>.
- [30] M. Wu, H. Ma, J. Shi, Beneficial and detrimental effects of molybdate as an inhibitor on reinforcing steels in saturated Ca(OH)₂ solution: Spontaneous passivation, *Cem. Concr. Compos.* 116 (2021) 103887. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103887>.
- [31] M.C. Yee, J.C. and Kee, K.E. and Hassan, S. and Nor, M.F.M. and Ismail, Corrosion inhibition of molybdate and nitrite for carbon steel corrosion in process cooling water, *J. Eng. Sci. Technol.* 14 (2019) 2431–2444.
- [32] B.E. Brycki, I.H. Kowalczyk, A. Szulc, O. Kaczerewska, M. Pakiet, Organic

- corrosion inhibitors, in: *Corros. Inhib. Princ. Recent Appl.*, InTech, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72943>.
- [33] R.A. Jaal, M.C. Ismail, B. Ariwahjoedi, A review of CO₂ corrosion inhibition by imidazoline-based inhibitor, *MATEC Web Conf.* 13 (2014) 05012. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20141305012>.
- [34] X. Zhang, F. Wang, Y. He, Y. Du, Study of the inhibition mechanism of imidazoline amide on CO₂ corrosion of armco iron, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1417–1431. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00160-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00160-8).
- [35] K.. Marsh, J.. Boxall, R. Lichtenthaler, Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review, *Fluid Phase Equilib.* 219 (2004) 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.02.003>.
- [36] A.R. Hajipour, F. Rafiee, Recent progress in ionic liquids and their applications in organic synthesis, *Org. Prep. Proced. Int.* 47 (2015) 249–308. <https://doi.org/10.1080/00304948.2015.1052317>.
- [37] J.S. Sandhu, Recent advances in ionic liquids: green unconventional solvents of this century: part I, *Green Chem. Lett. Rev.* 4 (2011) 289–310. <https://doi.org/10.1080/17518253.2011.572294>.
- [38] T.L. Greaves, C.J. Drummond, Protic ionic liquids: Properties and applications, *Chem. Rev.* 108 (2008) 206–237. <https://doi.org/10.1021/cr068040u>.
- [39] H. Zhao, G.A. Baker, Functionalized ionic liquids for CO₂ capture under ambient pressure, *Green Chem. Lett. Rev.* 16 (2023). <https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2149280>.
- [40] S. Zulfiqar, M.I. Sarwar, D. Mecerreyes, Polymeric ionic liquids for CO₂ capture and separation: potential, progress and challenges, *Polym. Chem.* 6 (2015) 6435–6451. <https://doi.org/10.1039/C5PY00842E>.
- [41] N. V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, O. Olivares-Xometl, N. Nava-Entzana, E. Arce, H. Dorantes, The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2088–2097. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.030>.
- [42] A. Atta, G. El-Mahdy, H. Al-Lohedan, A. Ezzat, A new green ionic liquid-based corrosion inhibitor for steel in acidic environments, *Molecules* 20 (2015) 11131–11153. <https://doi.org/10.3390/molecules200611131>.
- [43] A.M. Atta, G.A. El-Mahdy, H.A. Allohedan, M.M.S. Abdullah, Adsorption characteristics and corrosion inhibition efficiency of ethoxylated octadecylamine

- ionic liquid in aqueous acid solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 882–898. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15891-3](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15891-3).
- [44] B.K. Price, J.L. Hudson, J.M. Tour, Green chemical functionalization of single-walled carbon nanotubes in ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 14867–14870. <https://doi.org/10.1021/ja053998c>.
- [45] S. Dewilde, W. Dehaen, K. Binnemans, Ionic liquids as solvents for PPTA oligomers, *Green Chem.* 18 (2016) 1639–1652. <https://doi.org/10.1039/C5GC02185E>.
- [46] K. Goossens, K. Lava, C.W. Bielawski, K. Binnemans, Ionic liquid crystals: versatile materials, *Chem. Rev.* 116 (2016) 4643–4807. <https://doi.org/10.1021/cr400334b>.
- [47] R. Hayes, G.G. Warr, R. Atkin, Structure and nanostructure in ionic liquids, *Chem. Rev.* 115 (2015) 6357–6426. <https://doi.org/10.1021/cr500411q>.
- [48] A. Jordan, N. Gathergood, Biodegradation of ionic liquids – a critical review, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 8200–8237. <https://doi.org/10.1039/C5CS00444F>.
- [49] A. Sosnowska, M. Barycki, M. Zaborowska, A. Rybinska, T. Puzyn, Towards designing environmentally safe ionic liquids: the influence of the cation structure, *Green Chem.* 16 (2014) 4749–4757. <https://doi.org/10.1039/C4GC00526K>.
- [50] J. Estager, J.D. Holbrey, M. Swadźba-Kwaśny, Halometallate ionic liquids – revisited, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 847–886. <https://doi.org/10.1039/C3CS60310E>.
- [51] T. Ibrahim, E. Gomes, I.B. Obot, M. Khamis, M. Abou Zour, Corrosion inhibition of mild steel by Calotropis procera leaves extract in a CO₂ saturated sodium chloride solution, *J. Adhes. Sci. Technol.* 30 (2016) 2523–2543. <https://doi.org/10.1080/01694243.2016.1185229>.
- [52] A. Singh, Y. Lin, W. Liu, D. Kuanhai, J. Pan, B. Huang, C. Ren, D. Zeng, A study on the inhibition of N80 steel in 3.5% NaCl solution saturated with CO₂ by fruit extract of Gingko biloba, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 1918–1926. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.02.001>.
- [53] S. Chen, A. Singh, Y. Wang, W. Liu, K. Deng, Y. Lin, Inhibition effect of Ilex kudingcha C.J. Tseng (Kudingcha) extract on J55 Steel in 3.5wt% NaCl Solution Saturated with CO₂, *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 782–796. <https://doi.org/10.20964/2017.01.21>.
- [54] Y. Lin, A. Singh, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Y. Zhou, Y. Huang, Use of HPHT

- autoclave to determine corrosion inhibition by berberine extract on carbon steels in 3.5% NaCl solution saturated with CO₂, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 194–208. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)04986-6](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)04986-6).
- [55] A. Singh, Y. Lin, W. Liu, E.E. Ebenso, J. Pan, Extract of *Momordica charantia* (Karela) seeds as corrosion inhibitor for P110SS steel in CO₂ saturated 3.5% NaCl solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 12884–12893. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)13314-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)13314-1).
- [56] Z. Sun, A. Singh, X. Xu, S. Chen, W. Liu, Y. Lin, Inhibition effect of pomelo peel extract for N80 steel in 3.5% NaCl saturated with CO₂ solution, *Res. Chem. Intermed.* 43 (2017) 6719–6736. <https://doi.org/10.1007/s11164-017-3017-1>.
- [57] P. Biswas, U. Anand, S.C. Saha, N. Kant, T. Mishra, H. Masih, A. Bar, D.K. Pandey, N.K. Jha, M. Majumder, N. Das, V.S. Gadekar, M.S. Shekhawat, M. Kumar, Radha, J. Proćków, J.M.P. de la Lastra, A. Dey, Betelvine (*Piper betle* L.): A comprehensive insight into its ethnopharmacology, phytochemistry, and pharmacological, biomedical and therapeutic attributes, *J. Cell. Mol. Med.* 26 (2022) 3083–3119. <https://doi.org/10.1111/jcmm.17323>.
- [58] Trần Hùng, Nhận thức cây thuốc và dược liệu, 2021.
- [59] R.J. Garg, S.C., Rajshree Jain, volatile constituents of the essential oil of *Piper betle* L. (cultivar Sagar Bangla), (1996) 874–875.
- [60] L. Arambewela, K.G.A. Kumaratunga, K. Dias, Studies on *Piper betle* of Sri Lanka, *J. Natl. Sci. Found. Sri Lanka* 33 (2005) 133. <https://doi.org/10.4038/jnsfsr.v33i2.2343>.
- [61] B.S. MA, Azuine, Amonkar AJ, Chemopreventive efficacy of betel leaf extract and its constituents on 7,12-dimethylbenz(a)anthracene induced carcinogenesis and their effect on drug detoxification system in mouse skin., *Indian J. Exp. Biol.* 29 (1991) 346–351.
- [62] R. Rastogi, Compendium of Indian medicinal plants, Cent. Drug Res. Inst. (1992) 388–389.
- [63] P. Guha, Betel leaf: The neglected green gold of India, *J. Hum. Ecol.* 19 (2006) 87–93. <https://doi.org/10.1080/09709274.2006.11905861>.
- [64] S. Biswal, Phytochemical analysis and a study on the antiestrogenic antifertility effect of leaves of *Piper betle* in female albino rat, *Anc. Sci. Life* 34 (2014) 16. <https://doi.org/10.4103/0257-7941.150770>.
- [65] S. Karak, J. Acharya, S. Begum, I. Mazumdar, R. Kundu, B. De, Essential oil of

- Piper betle L. leaves: Chemical composition, anti-acetylcholinesterase, anti- β -glucuronidase and cytotoxic properties, *J. Appl. Res. Med. Aromat. Plants* 10 (2018) 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2018.06.006>.
- [66] K. Ghosh, T. Bhattacharya, Chemical constituents of Piper betle Linn. (Piperaceae) roots, *Molecules* 10 (2005) 798–802. <https://doi.org/10.3390/10070798>.
- [67] Y. Huang, X. Yin, Y. Huang, W. Sun, K. Cheng, C. Bai, L. Dai, Alkaloids and lignans from stems of Piper betle, *J. Chinese Mater. Medica* 35 (2010) 2285–2288.
- [68] D. Kurnia, G.S. Hutabarat, D. Windaryanti, T. Herlina, Y. Herdiyati, M.H. Satari, Potential allylpyrocatechol derivatives as antibacterial agent against oral pathogen of *S. sanguinis* ATCC 10,556 and as inhibitor of mura enzymes: in vitro and in silico study, *Drug Des. Devel. Ther.* Volume 14 (2020) 2977–2985. <https://doi.org/10.2147/DDDT.S255269>.
- [69] R. Teanpaisan, P. Kawsud, N. Pahumunto, J. Puripattanavong, Screening for antibacterial and antibiofilm activity in Thai medicinal plant extracts against oral microorganisms, *J. Tradit. Complement. Med.* 7 (2017) 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.jtcme.2016.06.007>.
- [70] A. Ali, X.Y. Lim, P.F. Wahida, The fundamental study of antimicrobial activity of Piper betle extract in commercial toothpastes, *J. Herb. Med.* 14 (2018) 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.hermed.2018.08.001>.
- [71] N. Vaidya, A.K. Bhatia, S. Dewangan, Organic corrosion inhibitors, in: *Comput. Model. Simulations Des. Corros. Inhib.*, Elsevier, 2023: pp. 33–53. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95161-6.00015-1>.
- [72] V.S. Parmar, S.C. Jain, S. Gupta, S. Talwar, V.K. Rajwanshi, R. Kumar, A. Azim, S. Malhotra, N. Kumar, R. Jain, N.K. Sharma, O.D. Tyagi, S.J. Lawrie, W. Errington, O.W. Howarth, C.E. Olsen, S.K.S. Wengel, Polyphenols and alkaloids from piper species, *Phytochemistry* 49 (1998) 1069–1078. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(98\)00208-8](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(98)00208-8).
- [73] U. Taukoorah, N. Lall, F. Mahomoodally, Piper betle L. (betel quid) shows bacteriostatic, additive, and synergistic antimicrobial action when combined with conventional antibiotics, *South African J. Bot.* 105 (2016) 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2016.01.006>.
- [74] P. Phumat, S. Khongkhunthian, P. Wanachantararak, S. Okonogi, Effects of Piper

- betle fractionated extracts on inhibition of *Streptococcus mutans* and *Streptococcus intermedius*, *Drug Discov. Ther.* 12 (2018) 133–141. <https://doi.org/10.5582/ddt.2018.01021>.
- [75] Vishal Ananta Tarmale, Sachin Wankhede, Abhishek Kumar Sen, Sonali Vinod Uppalwar, Pharmacological Properties, and Traditional Applications of Betel Leaf (*Piper betle* L.), *J. Pharma Insights Res.* 2 (2024) 131–141. <https://doi.org/10.69613/hanf0a52>.
- [76] I.A. P Surjowardojo, E Setyowati, Antibacterial effects of green betel (*Piper betle* linn.) leaf against *streptococcus agalactiae* and *escherichia col*, *J. Agric. Sci.* (2019).
- [77] T. Sonphakdi, A. Tani, A. Payaka, P. Ungcharoenwiwat, Antibacterial and toxicity studies of phytochemicals from *Piper betle* leaf extract, *J. King Saud Univ. - Sci.* 36 (2024) 103430. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2024.103430>.
- [78] O.K. T Parkpoom, K Chuntree, Antimicrobial and antioxidant capacity of leaf extract of *Piper betle* Linn. for development to cosmetics, *Res. J. Sci. Technol.* 9 (2016) 1–20.
- [79] I. Sriyanti, M.R. Almafie, M.K. Nuha Ap Idjan, R. Dani, I. Solihah, E. Syafri, Yulianti, L. Marlina, Electrospun nanofiber membrane *Piper beetle* loaded PVDF/PAN for medical mask applications: Psychochemical characteristics, antibacterial and air filter test, *Adv. Membr.* (2025) 100149. <https://doi.org/10.1016/j.advmem.2025.100149>.
- [80] M. Madhumita, P. Guha, A. Nag, Bio-actives of betel leaf (*Piper betle* L.): A comprehensive review on extraction, isolation, characterization, and biological activity, *Phyther. Res.* 34 (2020) 2609–2627. <https://doi.org/10.1002/ptr.6715>.
- [81] M. Mamun Or Rashida, M. Shafiul Islam, M. Azizul Haque, M. Arifur Rahman, M. Tanvir Hossain, M. Abdul Hamid, Antibacterial activity of polyaniline coated silver nanoparticles synthesized from *Piper betle* leaves extract., *Iran. J. Pharm. Res. IJPR* 15 (2016) 591–7. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27642330>.
- [82] A. Roy, P. Guha, Formulation and characterization of betel leaf (*Piper betle* L.) essential oil based nanoemulsion and its in vitro antibacterial efficacy against selected food pathogens, *J. Food Process. Preserv.* 42 (2018) e13617. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13617>.
- [83] S. Basak, P. Guha, Use of predictive model to describe sporicidal and cell viability efficacy of betel leaf (*Piper betle* L.) essential oil on *Aspergillus flavus*

- and *Penicillium expansum* and its antifungal activity in raw apple juice, *LWT* 80 (2017) 510–516. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.03.024>.
- [84] B. Prakash, R. Shukla, P. Singh, A. Kumar, P.K. Mishra, N.K. Dubey, Efficacy of chemically characterized Piper betle L. essential oil against fungal and aflatoxin contamination of some edible commodities and its antioxidant activity, *Int. J. Food Microbiol.* 142 (2010) 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2010.06.011>.
- [85] D.C. Trung, T.T. Pham, Q.B.P. Minh, C. Panaitescu, N.Q. Tran, H.T. Anh, L.X. Bach, N. Nguyen Dang, The use of Piper betle leaf extract for forming a barrier layer on steel surface in hydrochloric acid solution, *Prog. Org. Coatings* 158 (2021) 106340. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106340>.
- [86] L. Xuan Bach, T.-B.-N. Dao, T.T. Pham, R. Sporken, T.N. Nguyen, S.V.P. Vattikuti, N. Pham Van, N. Nguyen Dang, Role of SnO₂ nanoparticles for a self-forming barrier layer on a mild steel surface in hydrochloric acid medium containing Piper betle leaf extract, *ACS Omega* 7 (2022) 38061–38068. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05545>.
- [87] W.B. Wan Nik, K. Ravindran, A.A. Al-Amiery, V.O. Izionworu, O.S.I. Fayomi, E. Berdimurodov, W. Daoudi, F. Zulkifli, D.Y. Dhande, Piper betle extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for aluminium alloy in hydrochloric acid media, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 12 (2023). <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-3-9>.
- [88] J. de Damborenea, A. Conde, M.A. Arenas, Corrosion inhibition with rare earth metal compounds in aqueous solutions, in: *Rare Earth-Based Corros. Inhib.*, Elsevier, 2014: pp. 84–116. <https://doi.org/10.1533/9780857093585.84>.
- [89] Z. Chen, Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry, *J. Rare Earths* 29 (2011) 1–6. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60401-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60401-2).
- [90] H. Xue, G. Lv, L. Wang, T. Zhang, Review of rare earth extraction and product preparation technologies and new thinking for clean utilization, *Miner. Eng.* 215 (2024) 108796. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108796>.
- [91] T.K.D. Nhu, V.L. Pham, T.C. Vu, V.D. Tran, An overview of rare earth ores beneficiation in Vietnam, *Inżynieria Miner.* 1 (2021). <https://doi.org/10.29227/IM-2021-02-20>.
- [92] B.R.W. Hinton, The inhibition of aluminum alloy corrosion by cerous cations, 7 (1984) 221.

- [93] N.E. Hinton, B.R.W., Trathen, P.N., Wilson, L. and Ryan, The inhibition of corrosion on mild steel in tap water by cerous chloride, N Proc. Conf. 28 Corros. Tax Forever 1 (1988) 1988.
- [94] B.R.W. Hinton, L. Wilson, The corrosion inhibition of zinc with cerous chloride, Corros. Sci. 29 (1989) 967–985. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90087-5).
- [95] J.J. Goldie, B.P.F. and McCarroll, Method of inhibiting corrosion in aqueous systems, Aust. Pat. AU-32947/84 (1884).
- [96] I.B. Onyeachu, D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, I.B. Obot, Influence of hydrodynamic condition on 1,3,5-tris(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazinane as a novel corrosion inhibitor formulation for oil and gas industry, Corros. Eng. Sci. Technol. 56 (2021) 154–161. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1827348>.
- [97] Q.H. Zhang, B.S. Hou, N. Xu, H.F. Liu, G.A. Zhang, Two novel thiadiazole derivatives as highly efficient inhibitors for the corrosion of mild steel in the CO₂-saturated oilfield produced water, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 96 (2019) 588–598. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.11.022>.
- [98] Z. Belarbi, J.M. Dominguez Olivo, F. Farel, M. Singer, D. Young, S. Nešić, Decanethiol as a corrosion inhibitor for carbon steels exposed to aqueous CO₂, Corrosion 75 (2019) 1246–1254. <https://doi.org/10.5006/3233>.
- [99] R. Jalab, M. Saad, A. Benali, I.A. Hussein, M. Khaled, Biodegradable polysaccharide grafted polyacrylamide inhibitor for corrosion in CO₂- saturated saline solution, Heliyon 9 (2023) e20304. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e20304>.
- [100] Y. Lin, A. Singh, E.E. Ebenso, Y. Wu, C. Zhu, H. Zhu, Effect of poly(methyl methacrylate-co-N-vinyl-2-pyrrolidone) polymer on J55 steel corrosion in 3.5% NaCl solution saturated with CO₂, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 46 (2015) 214–222. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.09.023>.
- [101] X. Xing, Z. Han, H. Wang, P. Lu, Electrochemical corrosion resistance of CeO₂-Cr/Ti coatings on 304 stainless steel via pack cementation, J. Rare Earths 33 (2015) 1122–1128. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60535-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60535-4).
- [102] X. Zhang, W. Wei, L. Cheng, J. Liu, K. Wu, M. Liu, Effects of niobium and rare earth elements on microstructure and initial marine corrosion behavior of low-alloy steels, Appl. Surf. Sci. 475 (2019) 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.243>.
- [103] D. Mohammedi, F. Ismail, R. Rehamnia, R. Bensalem, O. Savadogo, Corrosion

- behaviour of steel in the presence of rare earth salts: synergistic effect, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 50 (2015) 633–638. <https://doi.org/10.1179/1743278215Y.00000000030>.
- [104] G. Bartoli, E. Marcantoni, M. Marcolini, L. Sambri, Applications of CeCl_3 as an environmental friendly promoter in organic chemistry, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6104–6143. <https://doi.org/10.1021/cr100084g>.
- [105] S. Sanyal, T. Kim, M. Rabelo, D.P. Pham, J. Yi, Novel synthesis of a self-healing Ce based eco-friendly sealing coating to mitigate corrosion in insulators installed in industrial regions, *RSC Adv.* 12 (2022) 2612–2621. <https://doi.org/10.1039/D1RA08223J>.
- [106] M. Ismail, N.S. Mustafa, N. Juahir, F.A.H. Yap, Catalytic effect of CeCl_3 on the hydrogen storage properties of MgH_2 , *Mater. Chem. Phys.* 170 (2016) 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.12.021>.
- [107] F. El-Taib Heakal, N.S. Tantawy, O.S. Shehata, Influence of cerium (III) ions on corrosion and hydrogen evolution of carbon steel in acid solutions, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 19219–19230. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.037>.
- [108] M.A. Arenas, J.J. de Damborenea, Surface characterisation of cerium layers on galvanised steel, *Surf. Coatings Technol.* 187 (2004) 320–325. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.02.033>.
- [109] M.A. El-Hashemy, A.E. Hughes, T. Gengenbach, A.M. Glenn, I.S. Cole, Combined influence of Ce(III) and iodide ions for corrosion protection of AA 2024-T3 in acidic to neutral chloride-rich environments: Electrochemical and surface characterization studies, *J. Rare Earths* 41 (2023) 309–320. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.05.014>.
- [110] F. Bahremand, T. Shahrabi, B. Ramezanzadeh, S.A. Hosseini, Sustainable development of an effective anti-corrosion film over the St12-steel surface against seawater attacks using Ce(III) ions/tri-sodium phosphate anions, *Sci. Rep.* 13 (2023) 12169. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-38540-9>.
- [111] F. Ivušić, O. Lahodny-Šarc, H.O. Ćurković, V. Alar, Synergistic inhibition of carbon steel corrosion in seawater by cerium chloride and sodium gluconate, *Corros. Sci.* 98 (2015) 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.017>.
- [112] M. Kurtela, V. Šimunović, I. Stojanović, V. Alar, Effect of the cerium (III) chloride heptahydrate on the corrosion inhibition of aluminum alloy, *Mater.*

- Corros. 71 (2020) 125–147. <https://doi.org/10.1002/maco.201911057>.
- [113] M. Machkova, E.A. Matter, S. Kozhukharov, V. Kozhukharov, Effect of the anionic part of various Ce(III) salts on the corrosion inhibition efficiency of AA2024 aluminium alloy, Corros. Sci. 69 (2013) 396–405. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.008>.
- [114] T. Behrsing, G.B. Deacon, P.C. Junk, The chemistry of rare earth metals, compounds, and corrosion inhibitors, in: Rare Earth-Based Corros. Inhib., Elsevier, 2014: pp. 1–37. <https://doi.org/10.1533/9780857093585.1>.
- [115] A. Aballe, M. Bethencourt, F. Botana, M. Marcos, CeCl₃ and LaCl₃ binary solutions as environment-friendly corrosion inhibitors of AA5083 Al–Mg alloy in NaCl solutions, J. Alloys Compd. 323–324 (2001) 855–858. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01160-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01160-4).
- [116] A.S. Fouda, H. Megahed, D.M. Ead, Lanthanides as environmentally friendly corrosion inhibitors of iron in 3.5% NaCl solution, Desalin. Water Treat. 51 (2013) 3164–3178. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.749023>.
- [117] A.K. Mishra, R. Balasubramaniam, Corrosion inhibition of aluminium by rare earth chlorides, Mater. Chem. Phys. 103 (2007) 385–393. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.079>.
- [118] A.K. Mishra, R. Balasubramaniam, Corrosion inhibition of aluminum alloy AA 2014 by rare earth chlorides, Corros. Sci. 49 (2007) 1027–1044. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.026>.
- [119] O. Lopez-Garrity, G.S. Frankel, Corrosion inhibition of aluminum alloy 2024-T3 by praseodymium chloride, Corrosion 70 (2014) 928–941. <https://doi.org/10.5006/1244>.
- [120] R. Samiee, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, E. Alibakhshi, Corrosion inhibition performance and healing ability of a hybrid silane coating in the presence of Praseodymium (III) cations, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) C777–C786. <https://doi.org/10.1149/2.0841811jes>.
- [121] N.D. Nam, A. Somers, M. Mathesh, M. Seter, B. Hinton, M. Forsyth, M.Y.J. Tan, The behaviour of praseodymium 4-hydroxycinnamate as an inhibitor for carbon dioxide corrosion and oxygen corrosion of steel in NaCl solutions, Corros. Sci. 80 (2014) 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.013>.
- [122] Y.-J. Tan, Wire beam electrode: a new tool for studying localised corrosion and other heterogeneous electrochemical processes, Corros. Sci. 41 (1998) 229–247.

- [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00120-6](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00120-6).
- [123] X. Zhao, L. Zheng, Q. Shi, Y. Lin, Z. Zeng, C. Song, S. Jin, L. Xiao, Comparative pharmacognosy and secondary metabolite analysis of Balanophorae herbs from different sources, *Hereditas* 161 (2024) 19. <https://doi.org/10.1186/s41065-024-00323-1>.
- [124] I. Dominguez-López, M. Pérez, R.M. Lamuela-Raventós, Total (poly)phenol analysis by the Folin-Ciocalteu assay as an anti-inflammatory biomarker in biological samples, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 64 (2024) 10048–10054. <https://doi.org/10.1080/10408398.2023.2220031>.
- [125] A. . Malik, L. . Marpaung, M. P. Nasution, P. . Simanjuntak, Isolation and identification of α -glucosidase inhibitory compounds from ethyl acetate extract of Sirih hijau (*Piper betle* L.), *Rasayan J. Chem.* 12 (2019) 1175–1184. <https://doi.org/10.31788/RJC.2019.1235082>.
- [126] J.K. Heuer, J.F. Stubbins, An XPS characterization of FeCO_3 films from CO_2 corrosion, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1231–1243. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00180-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00180-2).
- [127] J.R. MacDonald, *Impedance spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.
- [128] J.-P. Diard, P. Landaud, B. Le Gorrec, C. Montella, Calculation, simulation and interpretation of electrochemical impedance, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 255 (1988) 1–20. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)80001-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)80001-9).
- [129] A.A. AlObaid, A.E.M. Ala Allah, K. Dahmani, Z. Aribou, O. Kharbouch, M. Khattabi, M. Galai, M.E. Touhami, H.A. El-Serehy, A. Chaouiki, M. Chafiq, Y. Ramli, Comprehensive investigation of novel synthesized thiophenytin derivative (antiepileptic drug) as an environmentally friendly corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Theoretical, electrochemical, and surface analysis perspectives, *Mater. Today Commun.* 41 (2024) 110698. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.110698>.
- [130] Z. Aribou, M. Ouakki, F. El Hajri, E. Ech-chihbi, I. Saber, Z. Benzekri, S. Boukhris, M.K. Al-Sadoon, M. Galai, J. Charafeddine, M.E. Touhami, Comprehensive assessment of the corrosion inhibition properties of quinazoline derivatives on mild steel in 1.0 M HCl solution: An electrochemical, surface analysis, and computational study, *Int. J. Electrochem. Sci.* 19 (2024) 100788. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2024.100788>.
- [131] N.D. Nam, Q.V. Bui, M. Mathesh, M.Y.J. Tan, M. Forsyth, A study of 4-

- carboxyphenylboronic acid as a corrosion inhibitor for steel in carbon dioxide containing environments, *Corros. Sci.* 76 (2013) 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.048>.
- [132] K. Khanari, Y. Wang, Z. Yang, M. Finšgar, A review of recent advances in the inhibition of sweet corrosion, *Chem. Rec.* 21 (2021) 1845–1875. <https://doi.org/10.1002/tcr.202100072>.
- [133] T.-B.-N. Dao, T.L. Huynh, N.Q. Tran, V.K. Nguyen, C. Panaitescu, T.T. Pham, N. To Hoai, N. 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, *Chem. Eng. J.* 491 (2024) 151717. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151717>.
- [134] M.F. Sunding, K. Hadidi, S. Diplas, O.M. Løvvik, T.E. Norby, A.E. Gunnæs, XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 184 (2011) 399–409. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2011.04.002>.
- [135] D.. López, W. Schreiner, S. de Sánchez, S. Simison, The influence of inhibitors molecular structure and steel microstructure on corrosion layers in CO₂ corrosion, *Appl. Surf. Sci.* 236 (2004) 77–97. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.03.247>.
- [136] X. Yong, Z. Chen, J. Pan, Y. Teng, Y. Wang, Z. Feng, The interface electrochemical and chemical mechanism of a low alloy steel in a 3.5% NaCl solution containing Ce³⁺-based inhibitor, *Surf. Interface Anal.* 50 (2018) 608–615. <https://doi.org/10.1002/sia.6400>.
- [137] A. Porvali, V. Agarwal, M. Lundström, REE(III) recovery from spent NiMH batteries as REE double sulfates and their simultaneous hydrolysis and wet-oxidation, *Waste Manag.* 107 (2020) 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.03.042>.
- [138] H.T. Nam Nguyen, N.T. Nguyen, K.L. Duong Ngo, H.-B. Do, H.P. Phu Anh, M. Kim, S.V.P. Vattikuti, N.N. Dang, Self-formation of naturally incorporated praseodymium and copper oxide/hydroxide layer on the copper surface in a saline solution, *Ceram. Int.* (2025). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.05.446>.
- [139] N. n. G. and A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Elsevier, 1997. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-30414-6>.
- [140] W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, *Ab initio study of the lanthanide and actinide*

- contraction, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 7128–7133. <https://doi.org/10.1021/jp970920c>.
- [141] G. Priyotomo, A study on dimocarpus longan peel as corrosion inhibitor on steel in artificial brine solutions, Res. Dev. Mater. Sci. 6 (2018). <https://doi.org/10.31031/RDMS.2018.06.000631>.
- [142] A. Singh, Y. Lin, E.E. Ebenso, W. Liu, J. Pan, B. Huang, Gingko biloba fruit extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for J55 steel in CO₂ saturated 3.5% NaCl solution, J. Ind. Eng. Chem. 24 (2015) 219–228. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.034>.
- [143] J. Philip, J. Buchweishaija, L. Mkayula, Cashew nut shell liquid as an alternative corrosion inhibitor for carbon steels., Tanzania J. Sci. 27 (2001). <https://doi.org/10.4314/tjs.v27i1.18332>.
- [144] K. Žbulj, L. Hrnčević, G. Bilić, K. Simon, Dandelion-root extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in CO₂-saturated brine solution, Energies 15 (2022) 3074. <https://doi.org/10.3390/en15093074>.
- [145] A. Ramírez-Estrada, V.Y. Mena-Cervantes, I. Elizalde, A. Manzo-Robledo, L.S. Zamudio-Rivera, D.A. Nieto-Álvarez, F. Farelas, R. Hernández-Altamirano, Development of a zwitterionic compound derived from β -amino acid as a green Inhibitor for CO₂ corrosive environments, ACS Sustain. Chem. Eng. 5 (2017) 10396–10406. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02434>.
- [146] P.C. Okafor, X. Liu, Y.G. Zheng, Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO₂-saturated solution, Corros. Sci. 51 (2009) 761–768. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.01.017>.
- [147] M.C. Ismail, S. Yahya, P.B. Raja, Antagonistic effect and performance of CO₂ corrosion inhibitors: Water chemistry and ionic response, J. Mol. Liq. 293 (2019) 111504. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111504>.
- [148] N. Yotapan, N. Sriplai, S. Ruengsangtongkul, K. Sombatmankhong, Imidazoline as a volatile corrosion inhibitor for mitigation of top-and bottom-of-the-line CO₂ corrosion in carbon steel pipelines, Langmuir 40 (2024) 11888–11902. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c03827>.
- [149] J. Zhang, D. Shi, X. Gong, F. Zhu, M. Du, Inhibition performance of novel dissymmetric bisquaternary ammonium salt with an imidazoline ring and an ester group, J. Surfactants Deterg. 16 (2013) 515–522. <https://doi.org/10.1007/s11743-013-1438-4>.

- [150] S. Qian, Y.F. Cheng, Synergism of imidazoline and sodium dodecylbenzenesulphonate inhibitors on corrosion inhibition of X52 carbon steel in CO₂-saturated chloride solutions, *J. Mol. Liq.* 294 (2019) 111674. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111674>.
- [151] Y. He, Y. Zhou, R. Yang, L. Ma, Z. Chen, Imidazoline derivative with four imidazole reaction centers as an efficient corrosion inhibitor for anti-CO₂ corrosion, *Russ. J. Appl. Chem.* 88 (2015) 1192–1200. <https://doi.org/10.1134/S1070427215070149>.
- [152] J. Canto, R.A. Rodríguez-Díaz, L.M. Martinez-de-la-Escalera, A. Neri, J. Porcayo-Calderon, Corrosion inhibition in CO₂-saturated brine by Nd³⁺ ions, *Molecules* 28 (2023) 6593. <https://doi.org/10.3390/molecules28186593>.
- [153] N.D. Nam, M. Mathesh, B. Hinton, M.J.Y. Tan, M. Forsyth, Rare earth 4-hydroxycinnamate compounds as carbon dioxide corrosion inhibitors for steel in sodium chloride solution, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) C527–C534. <https://doi.org/10.1149/2.0231412jes>.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1. Bảng kết quả đo LC-QToF-MS các hợp chất có trong cao chiết phân cực lá trà không

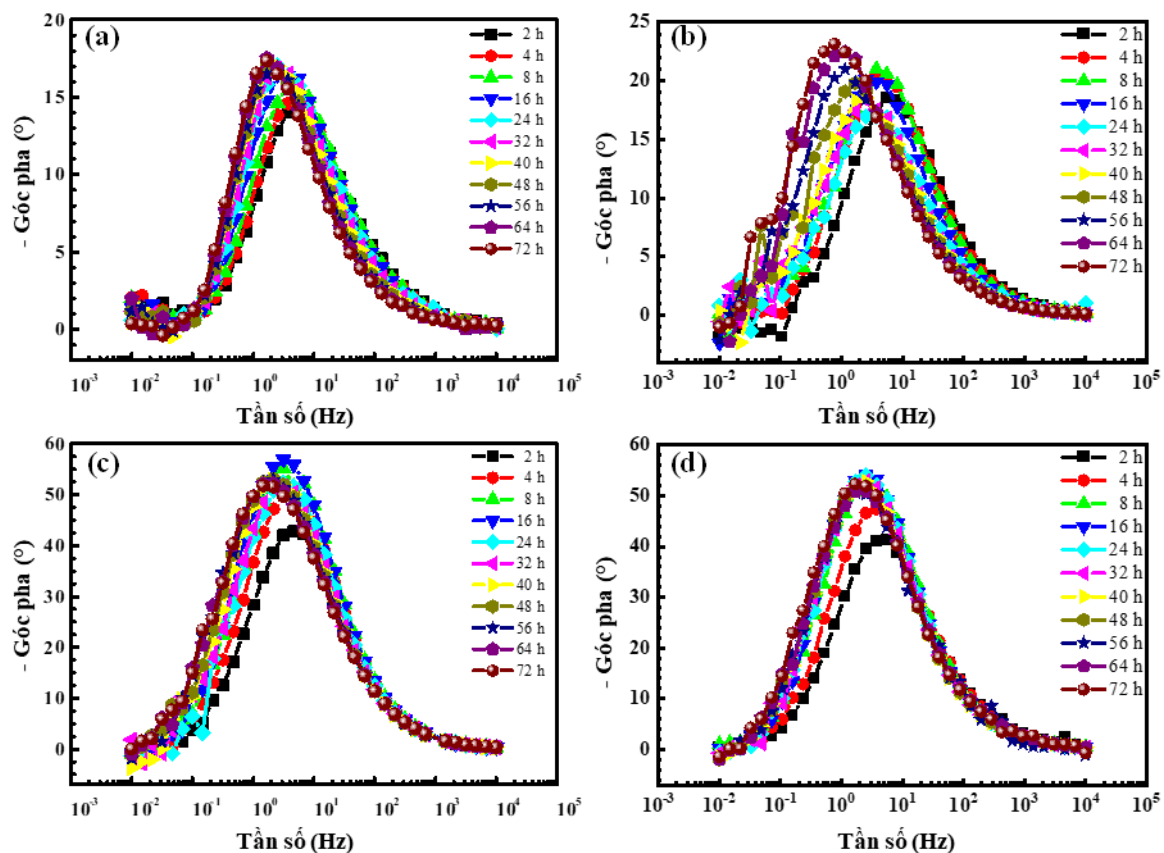
STT	Hợp chất	Khối lượng (Da)
1	(-)-Vestitol	272,1049
2	(1R,3R,4R,5S,6S)-1-Acetoxy-8-angeloxoyloxy-3,4-epoxy-5-hydroxybisabola-7(14),10-dien-2-one	406,1992
3	(2S)-3',4'-Methylenedioxy-5,7-dimethoxyflavane	314,1154
4	(3'R)-3'-Hydroxycolumbianadin	344,126
5	(3R)-Vestitol	272,1049
6	(3R,4R,6S)-3,4-Epoxybisabola-7(14),10-dien-2-one	234,162
7	(6S)-2-Methyl-6-[(1R,5S)-(4-methene-5-hydroxyl-2-cyclohexen)-2-hepten-4-one]	234,162
8	(E)-3-(2,3,4-Trimethoxyphenyl)acrylic acid	314,1154
9	(E)-3,3'-Dihydroxy-4,4-dimethoxystilbene	272,1049
10	(E)-3,3'-Dimethoxy-4,4'-dihydroxystilbene	272,1049
11	(E)-9-Octadecenoic acid	282,2559
12	(E,E)-9-Oxo-octadeca-10,12-dienoic acid	294,2195
13	11 β ,13-Dihydrocostunolide	234,162
14	11 β ,13-Dihydro- α -cyclocostunolide	234,162
15	12-Methyl-tetradeca-noic acid methyl ester	256,2402
16	13-Hydroxy-9,11-hexadecadienoic acid	268,2038
17	13-Hydroxygermacrone	234,162
18	14-Methyl-hexadecanoic acid methylester	284,2715
19	16-Methyl-heptadeca-noic acid	284,2715
20	1-Methylxanthine	166,0491
21	1-O-Caffeoyl- β -D-glucopyranoside	342,0951
22	2,3,4,7-Tetramethoxy-phenanthrene	298,1205
23	2,5,7-Trihydroxy-6,8-dimethyl-3-(4'-methoxybenzyl) chroman-4-one	344,126
24	2,5-Dihydroxy-4-methyl-hypnone	166,063
25	2,7-Dihydroxy-3,5-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthrene	272,1049
26	2',4'-Dihydroxy-6'-methoxydihydrochalcone	272,1049
27	2',6'-Dihydroxy-4'-methoxy-dihydrochalcone	272,1049
28	2-Carboxymethyl-3-prenyl-2,3-epoxy-1,4-naphthpeuinone	284,1049
29	2-Hydroxy-4-methyl acetophenone	150,0681
30	2-Hydroxy-5-methoxy acetophenone	166,063
31	2-Hydroxy-5-methyl-hypnone	150,0681
32	2-Hydroxy-succinic acid	134,0215
33	2-methoxy-4-Vinylphenol	150,0681
34	3-(4'-Hydroxy-benzyl)-5,7-dihydroxy-6,8-dimethyl-chroman-4-one	314,1154
35	3-(4'-Methoxy-benzyl)-5,7-dihydroxy-6-methyl-8-methoxy-chroman-4-one	344,126
36	3,4-Dimethoxybenzal-dehyde	166,063
37	3,8-Di-C-glucosylapigenin	594,1585
38	3'-Deoxysappanone B	314,1154
39	3-Hydroxyphenyl-propionic acid	166,063
40	3-O-[[β -D-Glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-glucopyranosyl-kaempferol	610,1534
41	3-O-trans-Coumaroylquinic acid	338,1002
42	3-O- β -D-Galacopyranosyl (6 $\rightarrow$ 1)- α -L-rhamnosyl quercetin	610,1534

43	4,8,12-Trimethyl-tridecanoic acid	256,2402
44	4-Hydroxy-3-methoxy styrene	150,0681
45	4-Methoxy-acetophenone	150,0681
46	5,7,4'-Trihydroxyflavone-8-C- α -L-rhamno-pyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside	578,1636
47	5,7-Dihydroxy-6,8-dimethyl-3-(4'-hydroxy-3'-methoxybenzyl) chroman-4-one	344,126
48	5,7-Dihydroxy-6,8-dimethyl-3(R)-(3'-methoxy-4'-hydroxybenzyl) chroman-4-one	344,126
49	5,7-Dihydroxy-6-methoxyl-8-methyl-3-(4'-methoxybenzyl) chroman-4-one	344,126
50	6-Gingerol	294,1831
51	6-Hydroxy-2-[2-(4'-methoxyphenyl)ethyl] chromone	296,1049
52	6-Hydroxy-7-methoxy-2-(2-phenylethyl) chromone	296,1049
53	6-Octadecenoic acid	282,2559
54	6'-O- β -D-Glucosylsweroside	520,1792
55	6-Phenylnonanoic acid	234,162
56	7-O- α -L-Rhamnosyl-3-O- β -D-glucopyranosyl kaempferol	594,1585
57	8-Gingerol	322,2144
58	8-Hydroxy-14-oxo-acanthospermolide	362,1729
59	9,12,15-Octadecatrienoic acid	278,2246
60	9,16-Dioxyhydroxy-10,12,14-triene-18 carbonic acid	310,2144
61	9-Hydroxy-14-oxo-acanthospermolide	362,1729
62	9-Octadecenoic acid	282,2559
63	Acetovanillone	166,063
64	Antoside	610,1534
65	Apigenin-6,8-di-C-glucoside	594,1585
66	Apigenin-6,8-di-C- β -D-galactoside	594,1585
67	Apigenin-6,8-di-C- β -D-glucopyranoside	594,1585
68	Apigenin-6-C-glucosylglucoside	594,1585
69	Apigenin-7-O- β -D-rutinoside	578,1636
70	Apocynin	166,063
71	Artemisic acid	234,162
72	Bakkenolide A	234,162
73	Benzyl acetate	150,0681
74	Benzyl-2,6-dimethoxy-benzoate	272,1049
75	Bisabolone-9-one	234,162
76	Butyl isobutyl phthalate	278,1518
77	Caffeic acid 3-glucoside	342,0951
78	Citric acid	192,027
79	Coixenolide	590,5274
80	Coronaric acid	296,2351
81	Curcumenol	234,162
82	Curcumenone	234,162
83	Cyanidin 3,5-diglucoside 1	610,1534
84	D-(+)-Malic acid	134,0215
85	Daidzein-4',7-diglucoside	578,1636
86	Danshenxinkun A	296,1049
87	Debilone	234,162
88	Decursitin D	344,126
89	Dehydrocurdione	234,162
90	Deoxyshikonin	272,1049
91	Dibutyl phthalate	278,1518

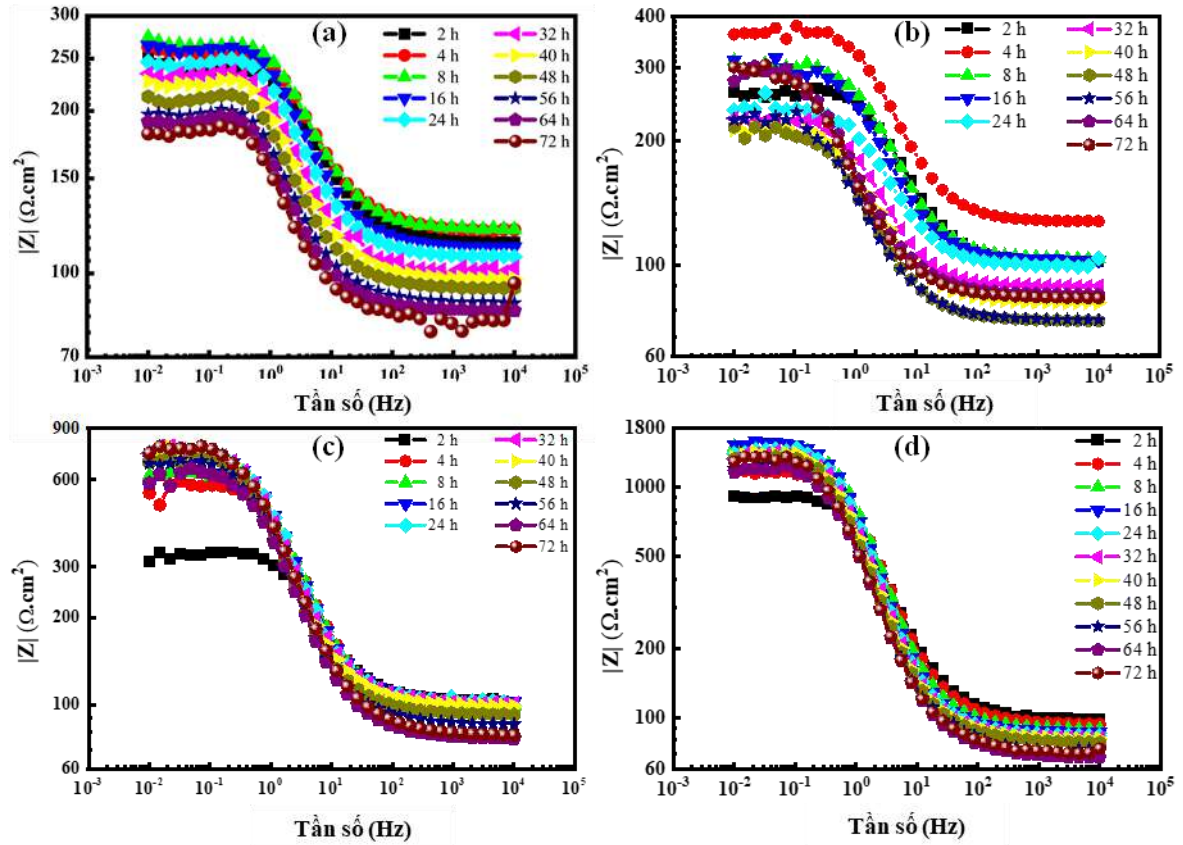
92	Dihydrocostunolide	234,162
93	Dihydroxy stearic acid	316,2614
94	Diisobutyl phatel (DIBP)	278,1518
95	DL-Isocitric acid	192,027
96	Emodin-8-O-sophoroside	594,1585
97	Ethyl benzoate	150,0681
98	Ethyl hexadecanoate	284,2715
99	Ethyl n-tetradecanoate	256,2402
100	Ethyl palmitoleate	282,2559
101	Ethyl salicylate	166,063
102	Ethylparaben	166,063
103	Ethylvanillin	166,063
104	Eupatoriopicrin	362,1729
105	Flavokawain A	314,1154
106	Flavokawain B	284,1049
107	Fukinanolide	234,162
108	Genistein-7,4'-di-O- β -D-glucoside	594,1585
109	Hexadecanoic acid	256,2402
110	Hydrocinnamic acid	150,0681
111	Hydroxychavicol	150,0681
112	Isobutyl phthalate	278,1518
113	Isocurcumenol	234,162
114	Isorhamnetin-3,7-O- β -D-glucopyranoside	640,164
115	Isorhamnetin-3-O- β -gentiobioside	640,164
116	Isorhoifolin	578,1636
117	Isoviolanthin	578,1636
118	Isovitexin-3"-O-glucopyranoside	594,1585
119	Kaempferitrin	578,1636
120	Kaempferol 3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside	594,1585
121	Kaempferol 3- α -L-dirhamnosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-glucopyranoside	594,1585
122	Kaempferol-3,7-diglucoside	610,1534
123	Kaempferol-3,7-di-O- β -D-glucopyranoside	610,1534
124	Kaempferol-3,7-di-O- β -D-glucoside	610,1534
125	Kaempferol-3-gentiobioside	610,1534
126	Kaempferol-3-O-neohesperidoside	594,1585
127	Kaempferol-3O-rutinoside	594,1585
128	Kaempferol-3-O-rutinoside 1	594,1585
129	Kaempferol-3-O- β -D-robinobioside	594,1585
130	Kaempferol-3-O- β -rutinoside	594,1585
131	Kanshone A	234,162
132	Linolenic acid	278,2246
133	L-Malic acid	134,0215
134	Luteolin 7-beta-neohesperidoside	594,1585
135	Luteolin-7,4'-di-O- β -D-glucopyranoside	610,1534
136	Lutonarin	610,1534
137	Malic acid	134,0215
138	Methyl heptadecanoate	284,2715
139	Methyl phenylacetate	150,0681
140	Mollugin	284,1049

141	Myricetin 3-O-rhamnosyl-galactoside	610,1534
142	Nelumboroside A	610,1534
143	Nicotiflorin	594,1585
144	Nigakilactone K	406,1992
145	Nigakilactone L	406,1992
146	Nobilin C	334,1416
147	Octadeca-carboxylic acid	284,2715
148	Octadecenic acid	282,2559
149	Ophiopogonanone B	314,1154
150	Oroxin B	594,1585
151	Oxyphyllol B	234,162
152	Paeonol	166,063
153	Palmitelaidic acid	254,2246
154	Palmitoleic acid	254,2246
155	p-Anisoin	272,1049
156	para-Hydroxyhydrocinnamate	166,063
157	Patuletin-7-O-(6''-isobutyryl)-glucoside	578,1636
158	Pd-C-II	344,126
159	Phenethyl ferulate	298,1205
160	Phenthyl caffeate	284,1049
161	p-Hydroxyopenethyl anisate	272,1049
162	p-Hydroxyphenylethanol coumarate	284,1049
163	p-Hydroxyphenylethanol ferulate	314,1154
164	p-Hydroxy-phenylpropionic acid	166,063
165	Picrasin F	422,1941
166	Piscidic acid diethyl ester	312,1209
167	Procurcumenol	234,162
168	Pterodontic acid	234,162
169	Puerarin-4'-O-glucoside	578,1636
170	Quercetin 3-O-neohesperidoside	610,1534
171	Quercetin-3-O-robinobioside	610,1534
172	Quercetin-3-O-rutinoside	610,1534
173	Quercetin-3-O- α -L-rhamnose-7-O- β -D-glucoside	610,1534
174	Quercetin-3-O- β -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- α -L-rhamnopyranoside	610,1534
175	Quercetin-7-O-rutinoside	610,1534
176	Rapanone	322,2144
177	Rhoifolin	578,1636
178	Ricinoleic acid	298,2508
179	Rutin	610,1534
180	Safflor yellow A	594,1585
181	Sanleng acid	330,2406
182	Saponarin	594,1585
183	Secoisolariciresinol	362,1729
184	Sophorabioside	578,1636
185	Sophoraflavonolside	610,1534
186	Tanshinol (Tanshinol A)	296,1049
187	Tanshinol B	296,1049
188	Tianshic acid	330,2406
189	Trichosanic acid	278,2246

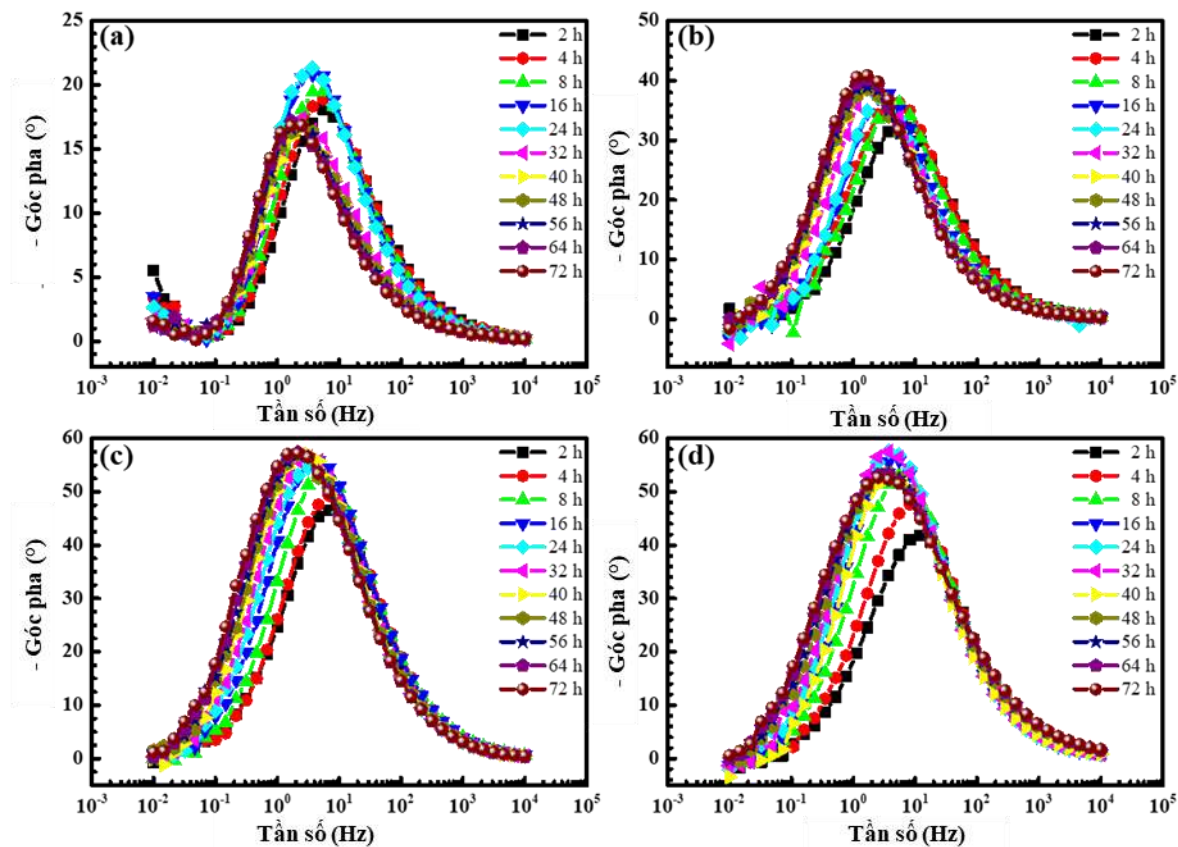
190	Tropic acid	166,063
191	Truxillic acid	296,1049
192	Valerenic acid	234,162
193	Veratraldehyde	166,063
194	Vernolic acid	296,2351
195	Vicenin-II	594,1585
196	Violanthin	578,1636
197	Yuankanin	578,1636
198	Z-11-Hexadecenoic acid	254,2246
199	α -Rotunol	234,162
200	β -Phenyllactic acid	166,063
201	β -Rotunol	234,162
202	γ -Linoleic acid	278,2246



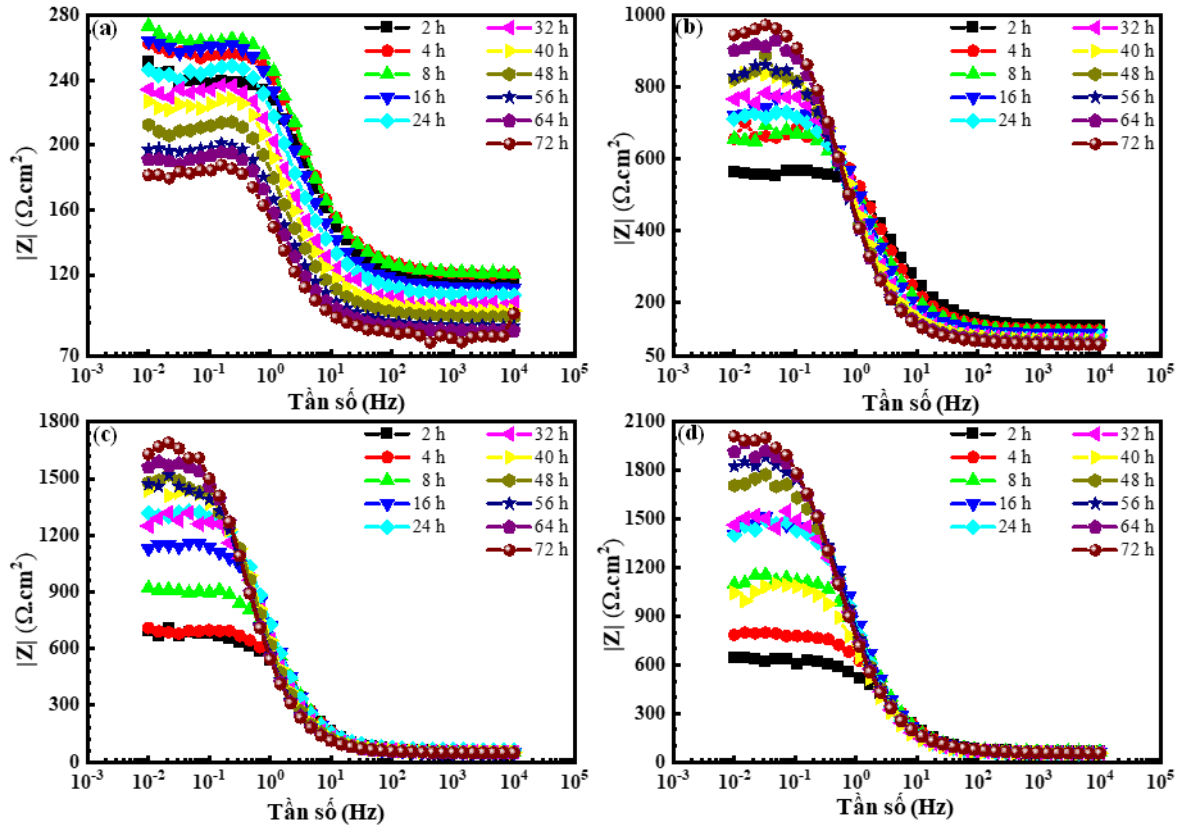
Phụ lục 2. Kết quả phân tích phổ trở kháng điện hóa theo đồ thị Bode (góc pha - tần số) của thép mềm trong 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với (a) 0, (b) 0,4; (c) 1,2 và (d) 2,4 mM LaCl₃.



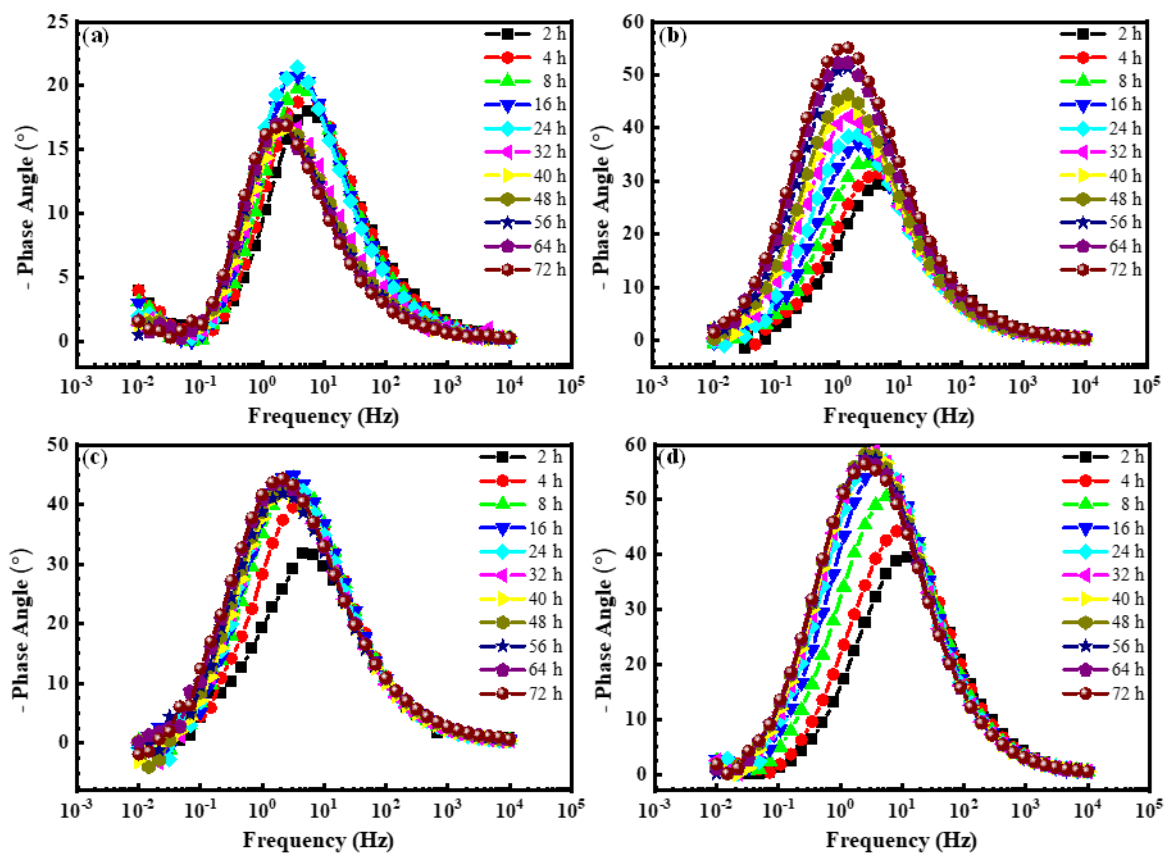
Phụ lục 3. Kết quả EIS trình bày dưới dạng biểu đồ Bode (trở kháng - tần số) của thép mềm trong 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với (a) 0, (b) 0,4; (c) 1,2 và (d) 2,4 mM LaCl₃.



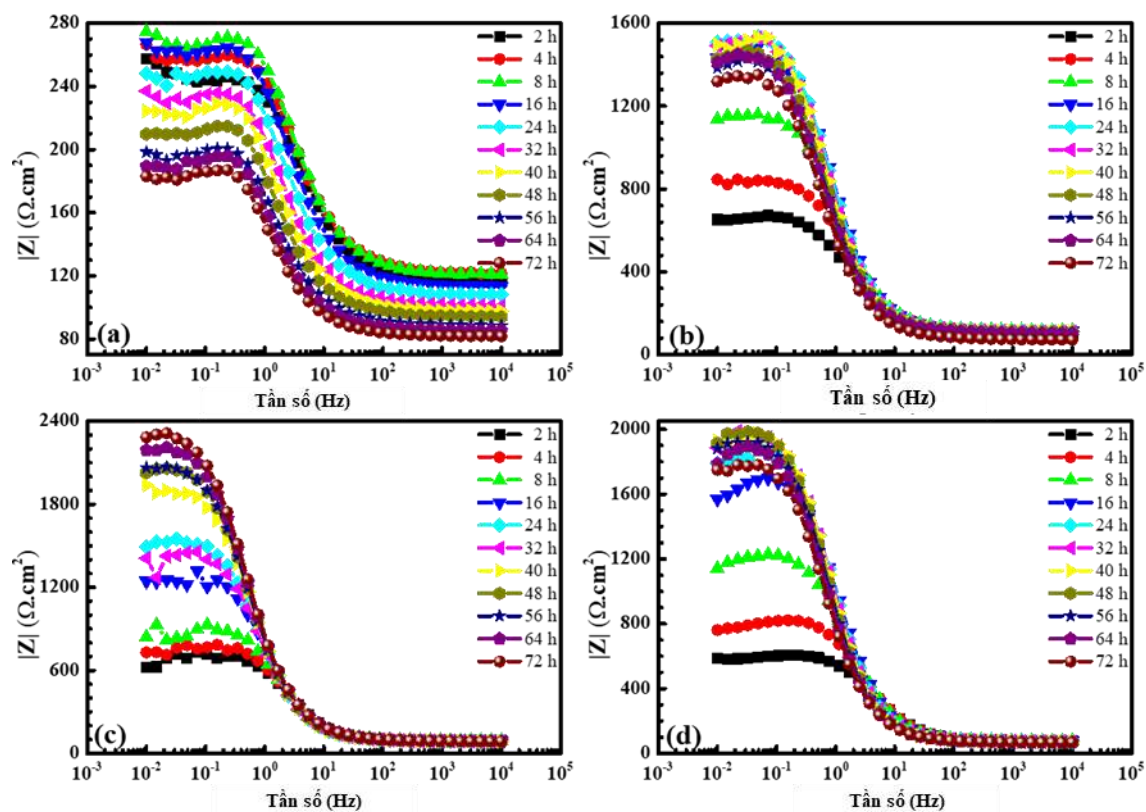
Phụ lục 4. Kết quả phân tích phổ trở kháng điện hóa theo đồ thị Bode (góc pha - tần số) của thép mềm trong 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 với (a) 0, (b) 0,4; (c) 1,2 và (d) 2,4 mM CeCl_3 .



Phụ lục 5. Kết quả EIS trình bày dưới dạng biểu đồ Bode (trở kháng - tần số) của thép mềm trong 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 với (a) 0, (b) 0,4; (c) 1,2 và (d) 2,4 mM CeCl_3 .



Phụ lục 6. Kết quả phân tích phổ trở kháng điện hóa theo đồ thị Bode (góc pha - tần số) của thép mềm trong 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO_2 với (a) 0, (b) 0,4; (c) 1,2 và (d) 2,4 mM PrCl_3 .



Phụ lục 7. Kết quả EIS trình bày dưới dạng biểu đồ Bode (trở kháng - tần số) của thép mềm trong 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO₂ với (a) 0, (b) 0,4; (c) 1,2 và (d) 2,4 mM PrCl₃.

Phụ lục 8. So sánh hiệu suất ức chế ăn mòn của cao lá trầu không trong môi trường ăn mòn có chứa khí CO₂

STT	Chiết xuất	Vật liệu	Môi trường	Hiệu suất	TLTK
1	Cao <i>Dimocarpus longan</i>	Thép API 5L	1,3% NaCl + 0,09% H ₂ CO ₃ + 0,74% Na ₂ SO ₄ và bão hòa khí CO ₂	50,82%	[141]
2	Cao quả <i>Ginkgo biloba</i>	Thép J55	3,5 wt.% NaCl và bão hòa khí CO ₂	95 %	[142]
3	Cao vỏ hạt điều	Thép carbon	3 wt.% NaCl và bão hòa khí CO ₂	82,34%	[143]
4	Cao rễ <i>Dandelion</i>	Thép carbon	Dung dịch nước muối bão hòa khí CO ₂	82.80%	[144]
5	Cao lá trầu không	Thép mềm	NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO ₂	69,18%	Luận án

Phụ lục 9. So sánh hiệu suất ức chế ăn mòn của các hợp chất hữu cơ trong môi trường ăn mòn có chứa khí CO₂

STT	Hợp chất	Vật liệu	Môi trường	Hiệu suất (%)	Nồng độ	TLTK
1	GZC-8	Thép AISI-1018	NaCl 1 M và bão hòa khí CO ₂	60 %	25 ppm	[145]
	GZC-12			89 %	25 ppm	
2	Dẫn xuất etylamino imidazolin	Thép carbon N80	3 wt.% NaCl và bão hòa khí CO ₂	63.20 - 87.67 %	20-100 mg/L	[146]
3	Imidazole	Thép A516	3 wt.% NaCl và bão hòa khí CO ₂	53 %	200 ppm	[147]
4	4-Carboxyphenylboronic acid (CPBA)	Thép	NaCl 0.01 M và bão hòa khí CO ₂	77.13 %	0.12 mM	[131]
5	2-(8-heptadecenyl)-2-imidazoline-1-ethanamin (S-Imd)	Thép carbon	1 wt.% NaCl và bão hòa khí CO ₂	87,6 %	500 ppm	[148]
6	DBAS	Thép Q235	2 wt.% NaCl và bão hòa khí CO ₂	85,3 %	100 ppm	[149]
7	Imidazoline	Thép X52	1 wt.% NaCl và bão hòa khí CO ₂	81,5 %	150 ppm	[150]
8	Tetra-imidazoline (DDTI)	Thép P110	Dung dịch chứa khí CO ₂ bão hòa	85.6 %	50 ppm	[151]
9	Hydroxychavicol	Thép mềm	NaCl 0.01 M và bão hòa CO ₂	88,9 %	12 mM	Luận án

Phụ lục 10. So sánh hiệu suất ức chế ăn mòn của các hợp chất vô cơ trong môi trường ăn mòn có chứa khí CO₂

STT	Chất ức chế	Vật liệu	Môi trường	Hiệu suất (%)	Nồng độ (ppm)	TLTK
1	NdCl ₃	Thép X52	3,5 wt.% NaCl và bão hòa khí CO ₂	> 90%	0,001 M	[152]
2	La(4OH-cinmate) ₃ Ce(4OH-cinmate) ₃ Pr(4OH-cinmate) ₃	Thép mềm	NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO ₂	89,83 92,11 93,78	0,63 mM	[153]
3	LaCl ₃ .7H ₂ O CeCl ₃ .7H ₂ O PrCl ₃ .7H ₂ O	Thép mềm	NaCl 0,01 M và bão hòa khí CO ₂	95,94 93,77 96,36	2,4 mM 2,4 mM 2,4 mM	Luận án



Certificate of Attendance

THIS IS TO CERTIFY THAT

THI-BICH-NGOC DAO

HAS ATTENDED THE "75 YEARS OF ENERGY AND PERFORMANCE IN
EDUCATION AND RESEARCH" CONFERENCE

HELD IN PLOIESTI, ROMANIA

8TH - 10TH OF NOVEMBER 2023

PROF. PHD. ENG. LAZĂR AVRAM
DEAN



ASSOC. PROF. PHD. ENG. ALIN DINIȚĂ
RECTOR

Phụ lục 11. Chứng nhận tham dự hội nghị quốc tế tại Romania: "75 YEARS OF ENERGY AND PERFORMANCE IN EDUCATION AND RESEARCH CONFERENCE".