

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH THỤ ĐỘNG BẢO VỆ BỀ MẶT TẠM THỜI ỐNG ĐỒNG TỰ LỰA BẰNG BENZOTRIAZOLE

RESEARCH PASSIVE PROCESS TO PROTECT TEMPORARY SURFACE OF SELF SELECTED COPPER PIPE BY BENZOTRIAZOLE

Nguyễn Trung Kiên^{1*}, Nguyễn Bá Phương¹,
Ngô Huy Khoa¹, Lê Văn Nghĩa²

TÓM TẮT

Nghiên cứu quá trình thụ động bảo vệ bề mặt tạm thời ống đồng tự lựa bằng BTA sẽ được trình bày trong bài báo này. Nguyên liệu đầu vào là ống đồng đã gia công rãnh xoắn đường kính 22mm, mác CC1220 tiêu chuẩn JIS H3300 và chuốt hai đầu ống, đã ủ khử ứng suất trong môi trường không khí. Sau khi được ủ, ngâm hoạt hóa và đánh bóng điện hóa, ống đồng được ngâm thụ động để bảo vệ bề mặt bằng benzotriazole. Nghiên cứu sẽ tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ của BTA và thời gian ngâm, nhúng tới quá trình thụ động bảo vệ bề mặt của ống đồng. Hai yếu tố được quan tâm trong quá trình này là sự tăng giảm khối lượng và màu sắc của ống đồng.

Từ khóa: Thụ động, ống đồng, Benzotriazole, màu sắc, khối lượng.

ABSTRACT

The study of passive process to protect temporary of self-selected copper pipe by BTA will be presented in this article. The input material is a machined copper tube with 22mm spiral groove, CC1220 label, JIS H3300 standard and broaching two ends, annealing to de-stress in the atmosphere environment. After being annealed, activated and electrochemical-polishing, passive copper tubes are soaked to protect the surface by BTA. The study will investigate the effect of the concentration of BTA and the time of immersion with the passive process to protect the surface of copper pipes. Two factors of interest in this process are the increase and decrease in the mass and color of copper pipes.

Keywords: Passive, copper pipe, Benzotriazole, color, mass.

¹Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: kiennt@ims.vast.ac.vn

Ngày nhận bài: 15/5/2020

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 15/7/2020

Ngày chấp nhận đăng: 18/8/2020

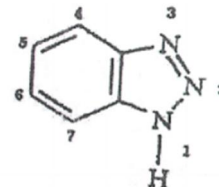
1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Bản chất của thụ động là tạo màng thụ động tương đối bền trong môi trường, nhờ đó giữ nguyên được màu sắc của đồng. Muốn vậy ta phải sử dụng các chất hóa học phù hợp làm chất ức chế. Chất ức chế có thể được chia thành hai nhóm là chất loại trừ tác nhân ăn mòn và chất ức chế bề mặt tiếp xúc pha [1, 2]. Benzotriazole là chất ức chế anot và thuộc chất ức chế bề mặt tiếp xúc pha. Chất ức chế này sẽ không

chế ăn mòn bằng cách tạo thành một lớp màng ngăn cách ở bề mặt tiếp xúc pha giữa kim loại và môi trường. Nó sẽ tạo thành hoặc thúc đẩy sự tạo thành một lớp màng thụ động ức chế các phản ứng anot hòa tan kim loại.

2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA QUÁ TRÌNH THỤ ĐỘNG BỀ MẶT BẰNG BENZOTRIAZOLE

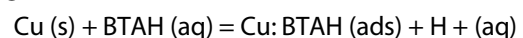
Benzotriazole (BTA) là tinh thể màu trắng, ít tan trong nước, tan tốt trong etanol, nhiệt độ nóng chảy 98,5°C. Dung dịch BTA trong etanol có pH 5-6. BTA là hợp chất dạng vòng có công thức phân tử C₆H₅N₃ và có công thức cấu tạo như hình 1 [3].



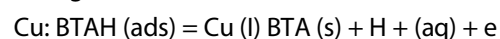
Hình 1. Công thức cấu tạo của Benzotriazole

Sự hiện diện của các nguyên tử nitơ trong vòng triazole cho phép liên kết với đồng và là cơ sở cho tác dụng ức chế của BTA. Nói chung về BTA có thể nói rằng đó là chất ức chế ăn mòn đồng anot, cơ chế hoạt động bao gồm hòa học, hấp thụ vật lý, sau đó là sự hình thành BTA Cu (I) phức tạp. Sự phối hợp giữa phân tử BTA và bề mặt điện cực Cu xảy ra thông qua nguyên tử nitơ của vòng triazole. Các phân tử BTA có thể được định hướng song song hoặc dọc về bề mặt. Sự định hướng của phân tử chất ức chế rất quan trọng vì khả năng hình thành liên kết mạnh hơn nếu sự định hướng song song do tương tác của các electron p của vòng với quỹ đạo d còn trống của đồng [4]

Cơ chế hình thành được đề xuất và mô tả bởi các phản ứng sau [5,6,7]:



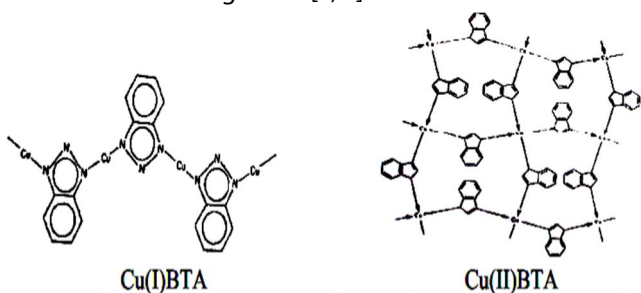
Trong đó, Cu: BTAH (ads) là viết tắt của BTAH được hấp phụ trên bề mặt Cu. Với sự có mặt của chất oxy hóa hoặc bởi phân cực anot nó có thể được oxy hóa để bảo vệ theo phản ứng:



Từ phản ứng này có thể thấy rằng sự gia tăng nồng độ BTA làm thay đổi phản ứng theo hướng hình thành lượng lớn hơn của phức hợp bảo vệ Cu (I) BTA. Ngoài ra có thể thấy rằng pH cũng làm ảnh hưởng tới quá trình trên.

Cơ chế hoạt động của BTA là sự hấp phụ trên bề mặt Cu. Đây là một quá trình tỏa nhiệt nên rõ ràng việc tăng nhiệt độ có ảnh hưởng xấu đến hiệu quả ức chế. Hành vi của các dẫn xuất BTA rất giống nhau. Sự ra đời của các nhóm thế không ảnh hưởng đến cơ chế của hành động ức chế trong khi nó có ảnh hưởng đến hiệu quả ức chế. A.Arancactus đã thực hiện một nghiên cứu về tác dụng của BTA và các dẫn xuất 5-methyl BTA và BTA 5-chloro về ức chế ăn mòn đồng trong dung dịch HCl 0,1M sạch khí. BTA và 5-methyl BTA đóng vai trò là chất ức chế catốt và hành động của chúng có liên quan đến sự hấp phụ $BTAH_2^+$ trên Cu. 5-BTA chloro phụ thuộc vào nồng độ và ở anodic nồng độ cao hơn, cơ chế liên quan đến thụ động và hình thành CuBTA. Cloro ở vị trí 5 cho phép hình thành BTAH bị proton hóa một phần trong khi nitơ chịu trách nhiệm liên kết với đồng. Nó là sự tương tác giữa chất ức chế và bề mặt kim loại với các nhóm thế trong 5 vị trí của phân tử chất ức chế, trong khi các nhóm chấp nhận electron có liên kết chặt chẽ hơn với các điện tử.

BTA đóng vai trò là cầu nối liên kết đơn rằng mạch thẳng với Cu^{1+} tạo thành $[Cu(I)BTA]$, chuỗi $[Cu_2BTACl]$ được hình thành khi có hàm lượng Cl^- cao. BTA tạo phức với Cu^{+2} $[Cu(II)BTA]$ trong cấu trúc mạng lưới hình vuông phẳng. Nghiên cứu đã đưa ra dẫn xuất $CuCl_2BTA$ (phi polyme) với thành phần $[Cu_2BTA_2BTACl_2]$. Các điều kiện và trạng thái oxy hóa của bề mặt phản ứng, độ pH, thế năng, nhiệt độ, hàm lượng Cl^- và oxy ảnh hưởng mạnh tới phản ứng Cu-BTA. Đặc biệt nhiều nghiên cứu đã cung cấp bằng chứng, các màng Cu(I)BTA dày hơn trong điều kiện axit ít polyme hóa hơn và cho oxy thấm thấu qua tốt hơn so với các màng hình thành trong các dung dịch trung tính. Các màng dày hơn cho tính ức chế giảm đi [1, 8].



Hình 2. Cấu trúc mạng lưới của phức giữa BTA và Cu^{2+}

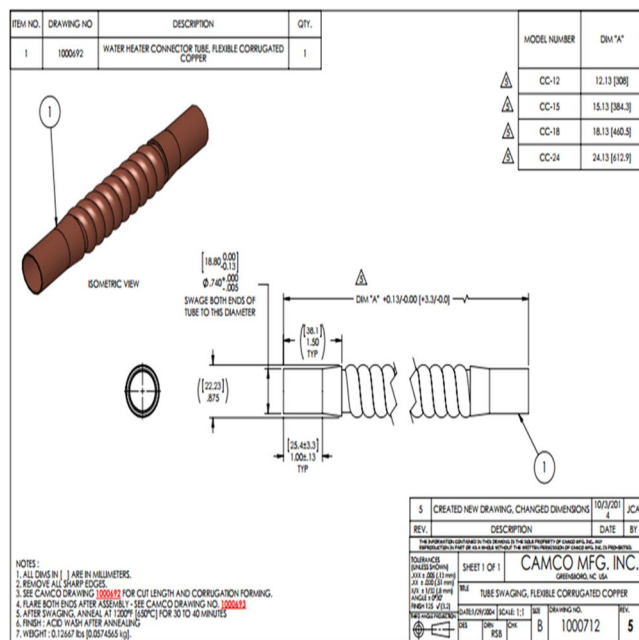
Cơ chế hình thành màng trong điều kiện gần trung tính được giả thiết là bị kiểm soát bởi sự dịch chuyển Cu^{+1} chậm hơn qua các màng với sự hình thành phức chất trên giao diện mặt rắn lỏng, sao cho các màng lớn lên theo một trật tự khống chế. Sự nhạy cảm với các điều kiện kết tủa có thể dẫn đến sự không nhất quán giữa các kết quả trong các tài liệu cũng như việc xử lý BTA để bảo quản hiện vật làm bằng đồng. Ngoài ra còn có sự giải thích khác về màng BTA với ứng dụng bảo quản hiện vật khảo cổ, theo đó BTA không

tác dụng với ion Cu bất kỳ (như khoáng azurit, malachit) mà thâm nhập sâu xuống phía dưới tạo màng với oxit đồng mà thôi. Bởi vậy màu sắc của hiện vật không thay đổi đáng kể (do không tạo phức mới trên bề mặt) khi ngâm hiện vật trong BTA. Phức chất CuBTA tạo màng bảo vệ hạn chế sự tiếp cận của oxy, nước và các ion tới bề mặt phản ứng được cho là sẽ hạn chế phản ứng điện hóa.

3. THỰC NGHIỆM

3.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là ống đồng đã gia công rãnh xoắn đường kính 22mm, mác CC1220 tiêu chuẩn JIS H3300 và chuốt hai đầu ống, đã ủ khử ứng suất trong môi trường không khí. Hình 3 là bản vẽ thiết kế ống đồng tự lưa.



Hình 3. Bản vẽ thiết kế ống đồng tự lưa

3.2. Thiết bị

Thiết bị dùng để thực nghiệm là hệ thống ngâm thụ động bảo vệ bề mặt với hệ thống nâng hạ và bơm điều khiển (hình 4).



Hình 4. Hệ thống ngâm thụ động bảo vệ bề mặt

4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

4.1. Kết quả ảnh hưởng của nồng độ benzontriazole tới quá trình thụ động bảo vệ bề mặt tạm thời

Hàm lượng BTA được thay đổi trong khoảng 1 - 3g/l, thời gian ngâm thụ động bề mặt được cố định trong 5 phút và độ pH bằng 7. Sau đó mẫu đồng nghiên cứu được để trong điều kiện nhiệt độ phòng trong khoảng thời gian 10 tháng. Kết quả thí nghiệm được thể hiện trong các bảng 1, 2, 3.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ BTA 1g/l đến thời gian bảo vệ bề mặt

	1 tuần	2 tháng	4 tháng	6 tháng	8 tháng	10 tháng
Δm (mg)	120	350				
Màu sắc	Xám đen	Đen	Đen, xanh	Đen, xanh	Đen, xanh	Đen, xanh

Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ BTA 2g/l đến thời gian bảo vệ bề mặt

	1 tuần	2 tháng	4 tháng	6 tháng	8 tháng	10 tháng
Δm (mg)	0	10	12	24	35	58
Màu sắc	Đỏ hồng	Xám đen	Đen	Rêu xanh	Rêu xanh	Rêu xanh

Bảng 3. Ảnh hưởng của nồng độ BTA 3g/l đến thời gian bảo vệ bề mặt

	1 tuần	2 tháng	4 tháng	6 tháng	8 tháng	10 tháng
Δm (mg)	0	1	2	2	2	2
Màu sắc	Đỏ hồng	Đỏ hồng	Đỏ hồng	Đỏ hồng	Đỏ hồng	Đỏ hồng

- Khi sử dụng nồng độ BTA là 1g/l, mẫu bị tăng khối lượng ngay sau một tuần. Đồng thời màu của ống đồng chuyển lần lượt từ màu đồng sang màu xám đen, màu đen và cuối cùng là màu xanh đen. Nguyên nhân là do ống đồng bị oxy hóa bề mặt. Do đó, với nồng độ BTA là 1g/l không đáp ứng được yêu cầu thụ động bảo vệ bề mặt của ống đồng.

- Khi sử dụng nồng độ BTA là 2g/l, mẫu tăng khối lượng sau hai tháng. Nhưng tốc độ tăng khối lượng chậm hơn rất nhiều so với khi sử dụng nồng độ BTA là 1g/l. Song song đó màu chuyển lần lượt từ màu đỏ hồng sang màu xám đen, màu đen và cuối cùng là màu rêu xanh. Nguyên nhân cũng là do ống đồng bị oxy hóa bề mặt. Do đó, với kết quả sau 10 tháng ống đồng có màu rêu xanh. Có thể thấy rằng với nồng độ BTA là 2g/l cũng không đáp ứng được yêu cầu thụ động bảo vệ bề mặt của ống đồng.

- Cuối cùng, khi sử dụng nồng độ BTA là 3g/l, mẫu ống đồng hầu như không thay đổi khối lượng trong 10 tháng. Đồng thời, ống đồng vẫn giữ nguyên màu đỏ hồng như ban đầu. Điều này chứng tỏ ống đồng không bị oxy hóa bề mặt. Do vậy, với kết quả sau 10 tháng ống đồng vẫn giữ nguyên màu đỏ hồng nghĩa là với nồng độ BTA là 3g/l hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu thụ động bảo vệ bề mặt của ống đồng.

4.2. Kết quả ảnh hưởng của thời gian nhúng BTA đến thời gian bảo vệ bề mặt ống đồng

Thời gian nhúng BTA cũng ảnh hưởng khá nhiều đến chất lượng bề mặt ống. Cụ thể nồng độ BTA cố định 3g/l, độ pH bằng 7. Sau đó, thay đổi thời gian nhúng ở các mốc 1 phút, 3 phút, 5 phút. Kết quả thể hiện bằng các bảng 4, 5, 6.

Bảng 4. Ảnh hưởng của thời gian ngâm, nhúng (1 phút) đến thời gian bảo vệ ống đồng

	1 tuần	2 tháng	4 tháng	6 tháng	8 tháng	10 tháng
Δm (mg)	150	440				
Màu sắc	Xám đen	Đen, xanh				

Bảng 5. Ảnh hưởng của thời gian ngâm, nhúng (3 phút) đến thời gian bảo vệ ống đồng

	1 tuần	2 tháng	4 tháng	6 tháng	8 tháng	10 tháng
Δm (mg)	0	246	376	532	625	58
Màu sắc	Đỏ hồng	Đỏ	Đen	Rêu xanh	Rêu xanh	Rêu xanh

Bảng 6. Ảnh hưởng của thời gian ngâm, nhúng (5 phút) đến thời gian bảo vệ ống đồng

	1 tuần	2 tháng	4 tháng	6 tháng	8 tháng	10 tháng
Δm (mg)	0	2	2	2	2	2
Màu sắc	Đỏ hồng	Đỏ hồng	Đỏ	Đỏ	Đỏ	Đỏ

- Khi thời gian ngâm trong dung dịch BTA là 1 phút, mẫu bị tăng khối lượng rất nhanh và tăng ngay sau tuần đầu tiên. Đồng thời màu của ống đồng chuyển lần lượt từ màu đồng sang màu xám đen và cuối cùng là màu xanh đen. Nguyên nhân là do thời gian ngâm quá ngắn nên ống đồng bị oxy hóa bề mặt. Do đó, thời gian ngâm 1 phút không đáp ứng được yêu cầu thụ động bảo vệ bề mặt của ống đồng.

- Khi thời gian ngâm trong dung dịch BTA là 3 phút, mẫu bị tăng khối lượng sau 2 tháng nhưng tốc độ tăng này giảm dần trong tháng thứ 10. Song song với đó màu của ống đồng chuyển lần lượt từ màu đỏ hồng sang màu đỏ, màu đen và cuối cùng là màu rêu xanh. Nguyên nhân là do thời gian ngâm ngắn nên ống đồng bị oxy hóa bề mặt. Do vậy, thời gian ngâm 3 phút không đáp ứng được yêu cầu thụ động bảo vệ bề mặt của ống đồng.

- Cuối cùng, khi thời gian ngâm trong dung dịch BTA là 5 phút, mẫu ống đồng hầu như không thay đổi khối lượng trong 10 tháng. Đồng thời, ống đồng chỉ có sự dịch chuyển nhẹ từ màu đỏ hồng sang màu đỏ. Điều này chứng tỏ ống đồng không bị oxy hóa bề mặt. Do vậy, với kết quả sau 10 tháng ống đồng có màu đỏ thì thời gian ngâm 5 phút hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu thụ động bảo vệ bề mặt của ống đồng.

5. KẾT LUẬN

Nghiên cứu quá trình thụ động bề mặt bằng benzotriazole đã được trình bày trong bài báo này. Điều kiện của môi trường thụ động là: nồng độ benzotriazole 3 g/l, thời gian ngâm thụ động 5 phút, độ pH bằng 7. Môi trường tạo màng thụ động bằng BTA là trung tính do đó nước thải không ảnh hưởng đến môi trường. Kết quả thử nghiệm khối lượng màng thụ động, hình thái học màng thụ động sau khi ngâm thụ động và sau thời gian 10 tháng thử nghiệm cho thấy màng thụ động vẫn bền chắc và giữ được màu đỏ tươi của đồng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ kinh phí từ dự án sản xuất thử nghiệm cấp viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam "Hoàn thiện công nghệ ủ mềm và xử lý bề mặt ống đồng tự lựa phục vụ xuất khẩu" (Quyết định số 2144/QĐ-VHL ngày 03 tháng 12 năm 2018) do ThS. Nguyễn Trung Kiên thực hiện.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. G.W. Poling, 1970. *Reflection Infra-Red studies on films from by Benzotriazole on Cu*. *Corr.Sci.*,10, 359-370.
- [2]. R. Wilker, 1975. *Triazole Benzotriazole and Naphotriazole as corrosion inhibitors copper*. *Corrosion science*, Vol 31, No 3, 97-100.
- [3]. <https://en.wikipedia.org/wiki/Benzotriazole>
- [4]. M. M. Antonijevic, M. B. Petrovic, 2008. *Copper Corrosion Inhibitors. A review*. *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 3.
- [5]. N. Morito, W. Suëtaka, 1971. *Infrared and Ultraviolet-Visible Reflection Spectra of the Surface Films on Copper Treated with Benzotriazole*. *J. Jpn. Inst. Metals* 35 (12) 1165-1170.
- [6]. N. Morito, W. Suëtaka, 1972. *Infrared Reflection Studies of the Oxidation of Copper and the Inhibition by Benzotriazole*. *J. Jpn. Inst. Metals* 36 (11), 1131–1140.
- [7]. N. Morito, W. Suëtaka, 1973. *Jin situ Ultraviolet High Sensitivity Reflection Studies on the Corrosion Inhibition of Copper by Benzotriazole*. *J. Jpn. Inst. Metals* 37 (2), 216–221.
- [8]. Vũ Văn Dương, 2010. *Nghiên cứu khả năng ức chế của 1,2,3-Benzotriazole đối với các mẫu hợp kim đồng phục vụ công tác bảo quản hiện vật trong bảo tàng*, Luận văn thạc sỹ.

AUTHORS INFORMATION

**Nguyen Trung Kien¹, Nguyen Ba Phuong¹, Ngo Huy Khoa¹,
Le Van Nghia²**

¹Institute of Materials Science, Institute of Vietnam Academy of Science and Technology

²Hanoi University of Industry