

ỨC CHẾ ẲN MÒN THÉP ĐƯỜNG ỐNG TRONG DUNG DỊCH NƯỚC TRUNG TÍNH VÀ KIỀM TẠI CÁC NHIỆT ĐỘ KHÁC NHAU BỞI NATRI MOLIPDAT

Vũ Đình Huy, Trần Thị Lan Anh
Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM

1. MỞ ĐẦU

Natri molipđat Na_2MoO_4 đã được sử dụng để ức chế sự ăn mòn thép trên tàu chiến của Hải quân Canada [1-3]; dùng làm phụ gia pha chế sơn chống ăn mòn trong ngành hàng không Mỹ [4]; bảo vệ thép khỏi ăn mòn trong dung dịch nước có độ pH gần trung tính (pH từ 5,5 đến 8,5) [5], trong hệ thống nước tuần hoàn trao đổi nhiệt [6] và trong nước của tháp làm mát [7].

Hầu hết các công trình nghiên cứu đã công bố về sự ức chế ăn mòn thép bởi natri molipđat đều chỉ thực hiện trong khoảng pH trung tính ở nhiệt độ phòng [5, 8, 9,10,11]. Chúng tôi chưa tìm thấy công trình nghiên cứu nào khảo sát khả năng ức chế ăn mòn thép bởi natri molipđat trong môi trường kiềm đặc và ở các nhiệt độ cao.

Vì vậy, để góp phần bổ sung vào khoảng trống này, chúng tôi đã khảo sát khả năng ức chế ăn mòn thép của natri molipđat trong dung dịch nước trung tính (pH 7) và kiềm đặc (pH 11) trên khoảng nhiệt độ rộng, từ 30°C đến 140°C; nhằm mục đích sử dụng natri molipđat làm chất ức chế ăn mòn trong chất lỏng “packer fluid”, để bảo vệ vùng không gian vành xuyên của các giếng khoan dầu khí khỏi bị ăn mòn điện hóa học [12].

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Đối tượng nghiên cứu

Thép cacbon P110 cắt từ ống khai thác dầu khí dày 6,88 mm. Thành phần hóa học định danh của thép P110 (% khối lượng) là: C – 0,24; Mn – 1,32; Si – 0,16; P – 0,022 và S – 0,013. Giới hạn chảy của thép P110: Min = 110.000 psi; Max = 140.000 psi. Độ bền kéo căng: Min = 125.000 psi.

2.2 Chuẩn bị dung dịch thí nghiệm

Dung môi là nước ngọt. Thành phần hóa học của nước ngọt ghi trong bảng 2.2.1.

Bảng 2.2.1. Thành phần hóa học của nước ngọt

Phèn sắt	Không có		
Độ pH	6,95 tại 23,9°C		
Khối lượng riêng	0,998 g/cm ³		
Hàm lượng các ion	mg/l	ml đương lượng	% đương lượng
Cl^-	145	4,08	35,86
SO_4^{2-}	22	0,47	4,11
HCO_3^-	70	1,14	10,03
CO_3^{2-}	0	0	0
OH^-	0	0	0
Ca^{2+}	13	0,65	5,72

Mg ²⁺	11	0,94	8,27
Sắt tổng	0,2	0,007	0,06
Na ⁺ + K ⁺	98	4,09	35,95
Độ hóa khoáng chung	0,359 g/l		

Dung dịch nước pH 11 pha chế theo Tiêu chuẩn Việt Nam [13]. Dung dịch thí nghiệm được pha chế từ các loại hóa chất tinh khiết.

Các thí nghiệm thực hiện trong dung dịch nước pH 7 và pH 11 với nồng độ chất ức chế ăn mòn natri mólípđat là: 200, 350 và 500 ppm (theo khối lượng).

2.3 Xác định tốc độ ăn mòn thép theo phương pháp khối lượng

Mỗi thí nghiệm sử dụng 2 mẫu thép, kích thước mẫu: 50 x 20 x 3 mm được khoan 2 lỗ, đường kính lỗ 2mm.

Xử lý mẫu thép trước và sau thí nghiệm theo tiêu chuẩn Mỹ ASTM G1-90 [14].

Các mẫu thép được nhúng ngập vào dung dịch thí nghiệm tĩnh, thông khí theo tiêu chuẩn ASTM G31-72, G111-92 [15,16], trong khoảng thời gian: 4, 8, 12, 24, 48, 72 và 96 giờ ở nhiệt độ phòng (30°C); và trong 4 giờ ở các nhiệt độ cao (60°C, 100°C và 140°C).

Độ sâu ăn mòn thép trung bình (V) tính theo công thức:

$$V \text{ (mm/năm)} = \frac{K.W(g)}{A(\text{cm}^2).T(h).D(g/\text{cm}^3)}$$

Trong đó: K= 8,76x10⁴; W - Tồn thất khối lượng mẫu (g); A - Diện tích mẫu (cm²); T - Thời gian ngâm mẫu (h); D- Khối lượng riêng của mẫu (g/cm³).

2.4 Đo điện hóa

Sử dụng thiết bị Solatron 1280Z chế tạo tại Pháp để đo các đường cong phân cực thể động và đo tổng trở điện hóa theo các tiêu chuẩn ASTM G5-94, G102-89 và G106-89 [17-19]. Điện cực làm việc là thép P110 đúc trong nhựa epôxy chỉ để hở diện tích bề mặt là 1cm². Điện cực đối là lưới platin; điện cực so sánh là điện cực calomen bão hòa (SCE). Các giá trị điện thế ăn mòn thép (E_{corr}), độ phân cực Tafel anốt (b_a) và catốt (b_c), quy chiếu theo điện cực calomen bão hòa. Đo các đường cong phân cực catốt và anốt với tốc độ quét thế là 0,5 mV/sec, bắt đầu từ giá trị (E_{corr}-200 mV) đến (E_{corr}+200 mV); đo điện trở phân cực từ (E_{corr}-20 mV) đến (E_{corr}+20 mV).

Tính tốc độ ăn mòn thép (V_{corr} và V_{cor}), từ mật độ dòng ăn mòn thép xác định bằng 2 phương pháp: ngoại suy Tafel và điện trở phân cực tuyến tính.

Phổ tổng trở điện hóa được đo tại giá trị (E_{corr} ±5mV) trên dải tần số từ 20.000 Hz đến 1 mHz. Số liệu thực nghiệm nhận được từ phương pháp này sẽ qua xử lý bằng chương trình "Fit and Simulation" có sẵn trong phần mềm FRA, để xác định giá trị điện trở phân cực (R), điện dung lớp điện tích kép (C) và tốc độ ăn mòn thép (V_{cor}).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Trong dung dịch nước trung tính (pH 7) ở nhiệt độ phòng (30°C)

Bảng 3.1.1. Tốc độ ăn mòn thép phụ thuộc vào nồng độ natri molybdat và thời gian ngâm mẫu trong dung dịch trung tính

Nồng độ Na_2MoO_4 (ppm)	Tốc độ ăn mòn thép V (mm/năm)						
	4 giờ	8 giờ	12 giờ	24 giờ	48 giờ	72 giờ	96 giờ
0	0,3734	0,3249	0,1390	0,1131	0,1026	0,0962	0,0870
200	0,4074	0,3273	0,1794	0,1431	0,0982	0,0930	0,0855
350	0,4146	0,3546	0,1940	0,1503	0,0928	0,0889	0,0806
500	0,4801	0,3928	0,3637	0,2013	0,0861	0,0855	0,0727

Bảng 3.1.1 cho thấy, trong dung dịch nước trung tính ở nhiệt độ phòng, tốc độ ăn mòn thép giảm dần theo thời gian ngâm mẫu. Trong 48 giờ đầu tiên ngâm mẫu, tốc độ ăn mòn thép tăng theo chiều tăng của nồng độ natri molybdat. Sau 48 giờ ngâm mẫu, ngược lại, tốc độ ăn mòn thép giảm không nhiều khi tăng nồng độ của natri molybdat từ 200 ppm lên 500 ppm.

Kết quả đo các đường cong phân cực anốt và catốt trong dung dịch nước trung tính ở nhiệt độ phòng, được trình bày trong Bảng 3.1.2. Các số liệu trong Bảng 3.1.2 chỉ ra rằng, theo chiều tăng nồng độ natri molybdat, điện thế ăn mòn thép (E_{corr}) dịch chuyển về phía giá trị dương hơn, độ dốc của đường cong phân cực anốt (b_a) tăng lên, dẫn đến sự giảm tốc độ ăn mòn thép (V_{corr}). Nhưng độ dốc của đường cong phân cực catốt (b_c) bị giảm khi tăng nồng độ natri molybdat. Nói một cách khác, natri molybdat có tác dụng hai mặt: một mặt gia tốc quá trình catốt; mặt khác lại kìm hãm quá trình anốt của sự ăn mòn điện hóa kim loại.

Bảng 3.1.2. Các giá trị của đường cong phân cực Tafel (b_a , b_c , E_{corr} , V_{corr}) phụ thuộc vào nồng độ natri molybdat trong dung dịch nước trung tính ở nhiệt độ phòng

Nồng độ Na_2MoO_4 (ppm)	b_a (V)	b_c (V)	E_{corr} (V)	$V_{\text{corr}} \cdot 10^3$ (mm/năm)
0	161	-178	-0,3857	22,96
200	177	-158	-0,0930	14,36
500	312	-129	-0,0667	0,02

Bảng 3.1.3. Các giá trị nhận được (R , C và V_{cor}) từ đo tổng trở điện hóa phụ thuộc vào nồng độ natri molybdat trong dung dịch nước trung tính

Nồng độ Na_2MoO_4 (ppm)	$R \cdot 10^{-4}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$C \cdot 10^5$ (F/ cm^2)	$V_{\text{cor}} \cdot 10^3$ (mm/năm)
0	0,57	77,87	22,83
200	0,91	14,40	58,30
500	1,27	3,60	29,68

Số liệu đo phổ tổng trở điện hóa trong Bảng 3.1.3 cho thấy, tăng nồng độ natri molybdat trong dung dịch trung tính, sẽ kéo theo sự tăng điện trở phân cực (R), làm giảm đáng kể điện dung của lớp điện tích kép (C). Những sự thay đổi đó chứng tỏ natri molybdat đã góp phần tạo thành trên bề mặt thép một lớp màng có tính chất bảo vệ, ngăn cản sự ăn mòn điện hóa thép. Các thí nghiệm theo 3 phương pháp: xác định tổn thất khối lượng, đo phổ tổng trở điện hóa, đo đường cong phân cực anốt và catốt, đều cho thấy natri molybdat là chất ức chế anốt đối với sự ăn mòn điện hóa thép.

Trong giai đoạn đầu của quá trình ăn mòn (đến 48 giờ), sự gia tốc quá trình catốt bởi natri molybdat chiếm ưu thế nên tốc độ ăn mòn thép tăng theo chiều tăng nồng độ natri molybdat; nhưng sau 48 giờ ngâm mẫu, sự kìm hãm quá trình anốt bởi natri molybdat vượt trội hơn, do đó tốc độ ăn mòn thép sau 48 giờ lại giảm đi khi nồng độ natri molybdat tăng lên. Theo tài liệu [5,10], cơ chế ức chế quá trình ăn mòn thép bởi natri molybdat được giải thích như sau: Anion molybdat MoO_4^{2-} có tính oxy hóa mạnh hơn phân tử oxy hòa tan trong nước, nó đóng vai trò là tác nhân oxy hóa chính, làm giảm mạnh độ phân cực catốt của sự ăn mòn điện hóa thép. Nhưng khi anion molybdat MoO_4^{2-} nhận được điện tử giải phóng ra từ phản ứng anốt oxy hóa nguyên tử sắt, nó bị khử thành màng molybden oxit (MoO_2) che phủ bề mặt thép, làm giảm đáng kể tốc độ ăn mòn thép.

3.2 Trong dung dịch kiềm đặc (pH 11) ở nhiệt độ phòng (30°C)

Bảng 3.2 cho thấy, trong khoảng nồng độ từ 200 ppm đến 500 ppm, natri molybdat gia tốc sự ăn mòn điện hóa thép trong dung dịch kiềm đặc (pH 11) ở nhiệt độ phòng; mặc dù khi tăng dần nồng độ natri molybdat từ 200 ppm lên 500 ppm, tốc độ ăn mòn thép giảm dần.

Nhiều nghiên cứu đã chứng minh rằng, trong dung dịch kiềm đặc, trên bề mặt thép nhanh chóng tạo thành lớp oxit thụ động với thành phần hóa học chủ yếu là sắt-từ-oxit (Fe_3O_4). Khi thêm natri molybdat vào dung dịch này, anion molybdat MoO_4^{2-} có tính oxy hóa mạnh, nó không những gia tốc quá trình catốt như đã nói ở trên, mà còn oxy hóa cả lớp oxit thụ động Fe_3O_4 đã có sẵn, chuyển Fe_3O_4 thành sắt-ba-oxit (Fe_2O_3) không còn tính thụ động nữa. Vì thế, natri molybdat là chất gia tốc sự ăn mòn điện hóa thép trong dung dịch kiềm đặc ở nhiệt độ phòng.

Bảng 3.2. Tốc độ ăn mòn thép phụ thuộc vào nồng độ natri molybdat và thời gian ngâm mẫu trong dung dịch kiềm đặc (pH 11) ở nhiệt độ phòng

Nồng độ Na_2MoO_4 (ppm)	Tốc độ ăn mòn thép V (mm/năm)						
	4 giờ	8 giờ	12 giờ	24 giờ	48 giờ	72 giờ	96 giờ
0	0,2473	0,1418	0,0812	0,0461	0,0394	0,0156	0,0132
200	0,3492	0,3419	0,1406	0,0970	0,0582	0,0412	0,0376
350	0,3201	0,3137	0,1261	0,1067	0,0594	0,0410	0,0374
500	0,3183	0,2328	0,1164	0,1043	0,0570	0,0372	0,0370

3.3 Ảnh hưởng của nhiệt độ và nồng độ natri molybdat đến tốc độ ăn mòn thép trong các dung dịch trung tính (pH 7) và kiềm đặc (pH 11). Thời gian thí nghiệm : 4 giờ

Bảng 3.3.1 Tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch trung tính phụ thuộc vào nhiệt độ và nồng độ natri molybdat

Nồng độ Na_2MoO_4 (ppm)	Tốc độ ăn mòn thép V(mm/năm)			
	30°C	60°C	100°C	140°C
0	0,3734	0,4680	0,4510	0,3880
200	0,4074	0,7638	0,1891	0,1237
350	0,4146	0,7784	0,2546	0,2182
500	0,4801	0,8438	0,4074	0,2328

Bảng 3.3.1 chỉ ra rằng, các đường cong biểu thị tốc độ ăn mòn thép phụ thuộc vào nhiệt độ trong các dung dịch trung tính có hoặc không có natri molybdat, đều đi qua điểm cực đại tại 60°C. So với trong dung dịch trung tính không có natri molybdat, thì trong các dung dịch có mặt natri molybdat, nhiệt độ có ảnh hưởng rõ rệt hơn nhiều đến tốc độ ăn mòn thép: Tốc độ ăn mòn thép tăng nhanh theo sự tăng nhiệt độ từ 30°C lên 60°C; nhưng lại giảm nhanh theo sự tăng nhiệt độ từ 60°C lên 100°C, sau đó tốc độ ăn mòn thép giảm dần dần khi tăng nhiệt độ dung dịch từ 100°C lên 140°C.

Khi thí nghiệm trong thời gian 4 giờ, ta nhận thấy tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch trung tính tăng dần theo sự tăng nồng độ natri molybdat ở các nhiệt độ 30°C và 60°C. Nhưng tại các nhiệt độ cao hơn (100°C và 140°C), đường cong tốc độ ăn mòn thép phụ thuộc vào nồng độ natri molybdat đi qua điểm cực tiểu trong dung dịch có nồng độ natri molybdat thấp nhất (200 ppm). Qua các thí nghiệm đã trình bày ở trên (bảng 3.1.1 và bảng 3.3.1), ta rút ra một nhận xét có ý nghĩa thực tiễn là: Chỉ cần sử dụng natri molybdat nồng độ 200 ppm là đủ để bảo vệ thép khỏi bị ăn mòn trong dung dịch nước trung tính ở các nhiệt độ cao, từ 100°C đến 140°C.

Bảng 3.3.2. Tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch kiềm đặc (pH 11) phụ thuộc vào nhiệt độ và nồng độ natri molybdat

Nồng độ Na_2MoO_4 (ppm)	Tốc độ ăn mòn thép V(mm/năm)			
	30°C	60°C	100°C	140°C
0	0,2473	0,2655	0,1964	0,1819
200	0,3492	0,4728	0,3055	0,1891
350	0,3201	0,4510	0,2437	0,1600
500	0,3183	0,2910	0,2255	0,1455

Giống như trong dung dịch trung tính, trong dung dịch kiềm đặc có natri molybdat ở các nồng độ thấp (0, 200 ppm và 350 ppm), tốc độ ăn mòn thép đạt giá trị cực đại tại 60°C. Nhưng khi tăng

nồng độ natri mólípđát lên đến 500 ppm trong dung dịch kiềm đặc, thì tốc độ ăn mòn thép giảm dần theo chiều tăng nhiệt độ từ 30°C lên 140°C.

Nói chung, khi thử nghiệm trong thời gian ngắn (4 giờ), natri mólípđát gia tốc sự ăn mòn thép trong dung dịch kiềm đặc ở mọi nhiệt độ khảo sát.

Trái ngược với trong dung dịch trung tính, đường cong tốc độ ăn mòn thép phụ thuộc nồng độ natri mólípđát trong dung dịch kiềm đặc đi qua điểm cực đại tại dung dịch có nồng độ natri mólípđát thấp nhất (200 ppm).

4. KẾT LUẬN

a) Nồng độ natri mólípđát 200 ppm là đủ để bảo vệ thép khỏi bị ăn mòn trong dung dịch nước trung tính có nhiệt độ cao, từ 100°C đến 140°C.

b) Trong dung dịch kiềm đặc (pH 11), natri mólípđát là chất gia tốc sự ăn mòn thép ở mọi nhiệt độ khảo sát.

c) Natri mólípđát là chất ôxy hóa mạnh. Nó một mặt đóng vai trò chất khử phân cực catốt, mặt khác là chất tạo màng oxyt MoO₂, ức chế quá trình anot của sự ăn mòn điện hóa thép trong dung dịch nước trung tính.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. K.L. Vasanth. NACE, Paper 233, p.4, (1996).
- [2]. C.M.Hanham, R.M.Veinot, R.M.Armstrong, C.A.Shaw.Defense Research Establishment Atlantic, Canada, TM 86/221,(1986).
- [3]. Philip E.Zapp, John W.Van Zee. Corrosion, Paper No. 471, (1999).
- [4]. L.J.Bailin,V.S. Agarwala. In: “*Proc. 1987 Trice Vice Conference on Corrosion, Air Force Wright Aeronautical Labs*”, (1987).
- [5]. M. Raghavan. In: “*Proceedings of the 12th Asia Pacific Corrosion Control Conference*”, Vol.2, p. 857, (2001).
- [6]. Suzuki Fumiko. Patent Number: US 4176059. Publication date: 1979-11-27.
- [7]. Jefferies Jesse H. Patent Number: US 5376331.Publication date; 1994-12-27.
- [8]. A.M.Shams El Din, Liufu Wang. Abu Dhabi, p. 42, (1996).
- [9]. G.F. Yuzwa. Proprietary. Alberta, p.3, (2000).
- [10]. Jamal n Alhajji. In: “*The 10th Asia Pacific Corrosion Control Conference Proceedings Book*”, p. A1, (1997) .
- [11]. M.S. Vukasovich, D.R. Robitaille. Michigan USA, p.1, (1976).
- [12]. Vũ Đình Huy, Trần Thị Phi Uyên. *Tạp chí Dầu khí*, số 8, tr.31, (2004).
- [13]. Tuyển tập tiêu chuẩn Nhà nước về hóa chất, cao su, thủy tinh; tập 1, tr. 32/34, (1974).ASTM Standards: G 1 -90, G 31-72, G 111-92, G 5-94, G 102 – 89, G106-89.