

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN CỦA 1,2,3-BENZOTRIAZOL ĐỐI VỚI CÁC MẪU HỢP KIM ĐỒNG, PHỤC VỤ CÔNG TÁC BẢO QUẢN HIỆN VẬT TRONG BẢO TÀNG

Đến tòa soạn 20/11/2019

Vũ Văn Dương, Nguyễn Thị Hương Thơm

Phòng kỹ thuật bảo quản- Bảo tàng Lịch sử Quốc gia

Trần Hồng Côn, Tạ Thị Thảo

Khoa Hóa học- Trường ĐH Khoa học Tự nhiên- Đại học Quốc Gia Hà Nội

SUMMARY

EVALUATION OF BENZOTRIAZOLE INHIBITOR TO THE CORUPTION OF COPPER FOR THE PRESERVATION OF ARTIFACS IN MUSEUMS

In this study, benzotriazole (BTA) used as a good inhibitor on corrosion of copper in 3.5% NaCl or 0.001 M HCl has been studied through immersion tests. It was found that at the concentration of 4% BTA, the inhibition of corruption of copper by forming a couprous ion- BTA condensation compound in minium 24 hours exposure. The increasing of concentration of NaCl or HCl concentration will increase the corrosion of coper but can be controlled by BTA film.

Key words: benzotriazole, corrosion of copper, sodium chloride

1. MỞ ĐẦU

Các hiện vật đồng trong bảo tàng đã tồn tại qua hàng nghìn năm dưới những điều kiện môi trường khác nhau như trong lòng đất, đáy biển, sông hồ,... vốn đã bị xuống cấp trầm trọng. Sau khi khai quật, do sự thay đổi môi trường đột ngột nên nhiều hiện vật đã bị hư hại nặng, thậm chí một số hiện vật đã bị ăn mòn và khoáng hoá hoàn toàn. Đối với hiện vật đồng trong bảo tàng, giá trị cốt lõi thường ở lớp gỉ và khoáng hoá (lớp patin) bên ngoài vì nó chứa đựng giá trị về văn hoá, khoa học, lịch sử, nghệ thuật và là bằng chứng quan trọng để xác định niên đại của hiện vật. Trong nhiều trường hợp, lớp gỉ lại là đối tượng bảo quản duy nhất vì toàn bộ hiện vật đã bị khoáng hoá không còn lõi hợp kim bên trong. Màu sắc của hiện vật cũng là vấn đề rất quan trọng, tất cả các phương pháp bảo quản đều không được phép làm thay đổi màu sắc nguyên gốc của hiện vật

[1]. Do vậy, để bảo quản nguyên hiện vật, tránh cho hiện vật tiếp tục bị ăn mòn sau khi khai quật là vấn đề quan trọng. Trong các yếu tố ăn mòn hiện vật thì ion clorua trong môi trường là tác nhân nguy hiểm chính. Nó thúc đẩy quá trình ăn mòn điện hóa xảy ra nhanh hơn đặc biệt khi nồng độ clorua tăng [2].

Để bảo quản hiện vật đồng, các phương pháp sử dụng để ức chế quá trình ăn mòn chủ yếu là tạo phức của kim loại thuộc lớp trên bề mặt bị phá hủy với các phối tử hữu cơ để bảo quản kim loại trong môi trường clorua [3] với các tác nhân thường dùng như Triazole, Benzotriazole and Naphtotriazole [4,5] hoặc phương pháp solgel [6]. Cho đến nay, 1,2,3-benzotriazole (BTA) vẫn đang là một trong những chất ức chế đồng được sử dụng phổ biến nhất, do nó đáp ứng được những yêu cầu đặc thù của ngành bảo quản trong bảo tàng.

Trong nghiên cứu này, 1,2,3-benzotriazole (BTA) được sử dụng làm chất ức chế quá trình ăn mòn đồng trong môi trường có mặt clorua nhằm đánh giá hiệu quả của phương pháp sử dụng tác nhân tạo phức để bảo quản hiện vật đồng từ đó thử nghiệm để bảo quản hiện vật đồng cổ Việt Nam trong bảo tàng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

- Các dung dịch NaCl từ 1-3,5%; dung dịch axit HCl các nồng độ $10^{-2}M$, $10^{-3}M$, $10^{-4}M$; Benzotriazol 1%, 2%, 3%, 4%, 5% trong ethanol.

- Kính hiển vi điện tử quét (SEM); thiết bị đo phổ EDX, thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử AA- 6800 Shimadzu.

- Thước đo kỹ thuật.

- Cân điện tử có độ chính xác $10^{-5}g$.

2.2. Mẫu vật và cách thí nghiệm

- Mẫu nghiên cứu hiện trạng: Vì đối tượng bảo vệ của hiện vật đồng bao gồm cả lớp patin (lớp gỉ) nên mẫu đồng cổ (niên đại khoảng 2000 năm và giữ nguyên lớp patin được lựa chọn để nghiên cứu hiện trạng. Lựa chọn mảnh đồng cổ có bề mặt ăn mòn tương đối đồng đều và phần lõi hợp kim chưa bị oxi hoá hoàn toàn để thuận tiện cho việc chia cắt thành các mẫu nhỏ nghiên cứu. Dùng bông y tế, nước cất, cồn, axeton vệ sinh sạch đất bẩn và tạp chất bám trên bề mặt mẫu nhưng vẫn giữ nguyên lớp patin cổ.

- Mẫu nghiên cứu hiệu quả phương pháp bảo quản: Do sự ràng buộc về mặt pháp lý nên các mẫu thử phương pháp bảo quản cần số lượng lớn được thí nghiệm trên mẫu vật đồng thau mới có kích thước $1cm^2$ để nghiên cứu. Các mẫu được vệ sinh lại các mẫu thí nghiệm, làm khô trong axeton và sấy ở $50^{\circ}C$ trong 8 giờ.

- **Thử nghiệm bảo quản:** Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ $26 \pm 1^{\circ}C$. Điều kiện tối ưu của quá trình xử lý được khảo sát theo phương pháp đơn biến. Các mẫu đồng được xử lý bằng cách được ngâm trong dung dịch BTA ở các nồng độ khác nhau trong 24h. Sau đó lấy các mẫu ra khỏi dung dịch, dùng etanol loại bỏ BTA dư, làm khô mẫu trong axetone sau đó đem sấy mẫu ở $50^{\circ}C$ trong 8 giờ. Đánh giá sự

thay đổi khối lượng trước và sau khi ngâm. Các thí nghiệm được làm với mẫu đối chứng.

2.3. Phương pháp đánh giá hiện trạng và hiệu quả bảo vệ hợp kim đồng

+ Hình ảnh bề mặt của mẫu vật khảo cổ được chụp ảnh bằng hiển vi điện tử quét SEM; thành phần hoá học của lớp patin và lõi hợp kim đồng được xác định nhanh bằng phương pháp phổ EDX.

- Đánh giá hiệu quả bảo vệ bề mặt đồng:

+ *Phương pháp tổn hao khối lượng* dựa trên sự thay đổi về khối lượng của mẫu hợp kim đồng được ngâm trong môi trường ăn mòn khi có và không có mặt chất ức chế.

+ Tốc độ ăn mòn kim loại (V) được xác định bởi độ thay đổi khối lượng của mẫu kim loại trong một đơn vị thời gian trên một đơn vị diện tích bề mặt.

$$V = \frac{m_0 - m}{s.t} = \frac{\Delta m}{s.t} \text{ (mg/cm}^2\text{.h)}.$$

Trong đó:

m_0 : Khối lượng mẫu kim loại trước thí nghiệm (mg).

m : Khối lượng mẫu kim loại sau thí nghiệm tại thời điểm t (mg).

Δm : Độ tổn hao khối lượng.

s : Diện tích mẫu (cm^2).

t : Thời gian thí nghiệm (h).

+ Khả năng ức chế ăn mòn được đánh giá bằng hiệu quả bảo vệ (P)

$$P(\%) = \frac{V_0 - V}{V_0} \cdot 100\% = \frac{\Delta m_k - \Delta m_c}{\Delta m_k} \cdot 100\% \quad (30)$$

Trong đó:

V_0 : Tốc độ ăn mòn kim loại trong môi trường ăn mòn không có chất ức chế

V : Tốc độ ăn mòn kim loại trong môi trường có chất ức chế.

Δm_k : Độ tổn hao khối lượng trong môi trường không có chất ức chế.

Δm_c : Độ tổn hao khối lượng trong môi trường có chất ức chế.

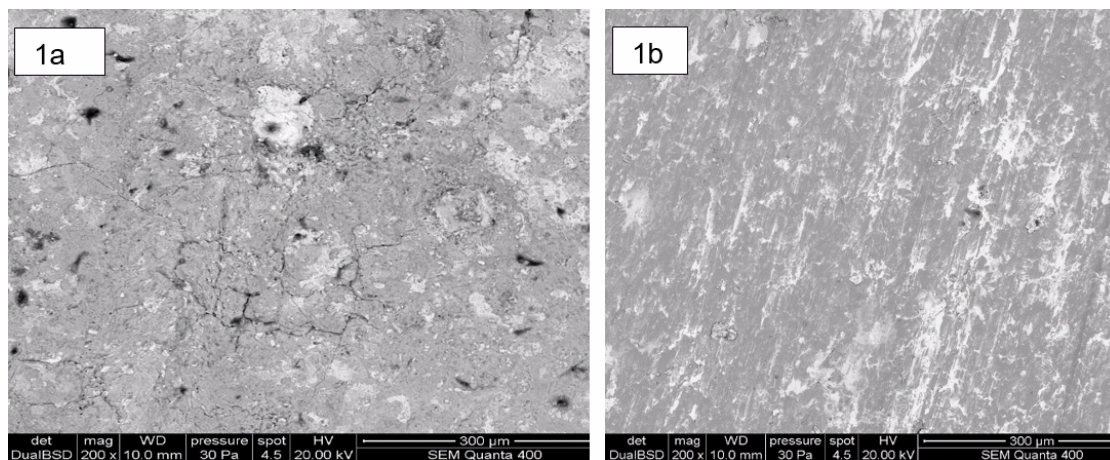
+ Phương pháp phân tích nồng độ ion đồng trong dung dịch.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

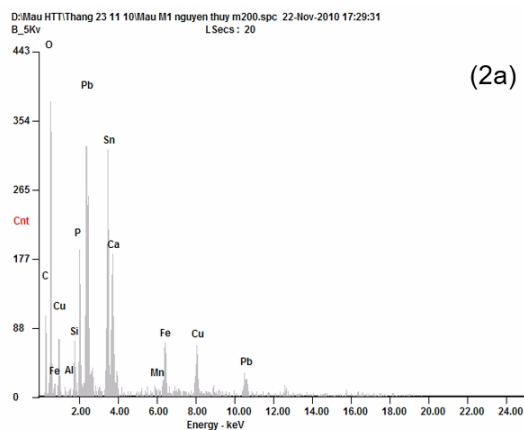
3.1. Thành phần hoá học của lớp bề mặt và lõi hiện vật hợp kim đồng cổ

Kết quả chụp SEM phần lớp bề mặt của mẫu đồng cổ (hình 1a) và lõi hợp kim (sau khi xử lý, loại bỏ toàn bộ sản phẩm ăn mòn trên bề mặt mẫu) (hình 1b) cho thấy lớp bề mặt của mẫu vật đã bị oxi hoá hoàn toàn và có nhiều vết nứt. Sự ăn mòn xảy ra không đồng đều, xuất hiện nhiều điểm ăn mòn lỗ và ăn mòn cục bộ. Kết quả phân tích bằng EDX cho thấy phần lõi của mẫu đồng cổ là hợp kim Cu-Pb-Sn, trong đó kim loại đồng chiếm đa số (60,7%),

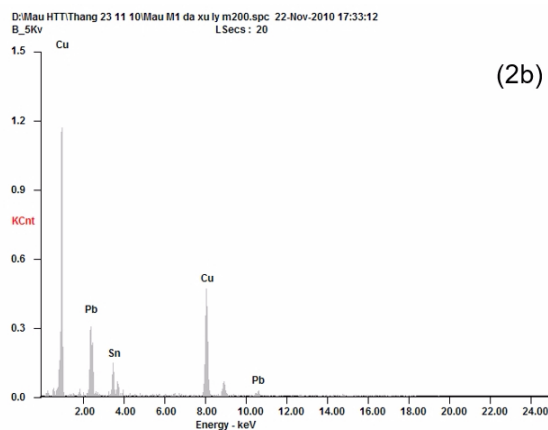
còn lại là Pb (27,7%) và Sn (11,6%), thành phần này tương đối giống với hợp kim được dùng để đúc các vật dụng bằng đồng rất phổ biến trong giai đoạn Văn hoá Đông Sơn. Phần gì ở lớp bề mặt gồm nhiều nguyên tố hoá học khác nhau, hàm lượng đồng trong lớp bề mặt khá nhỏ (6,8%), ngoài ra còn có cả các nguyên tố phi kim (C, O, P, Si), và Al, Si, P, Ca, Fe... chứng tỏ bề mặt mẫu vật đã bị ăn mòn và xâm thực từ bên ngoài do đây là mẫu vật khảo cổ, đã được chôn vùi dưới lòng đất. Điều này chứng tỏ mẫu vật đã bị ăn mòn trong điều kiện tự nhiên.



Hình 1. Hình ảnh chụp SEM lớp bề mặt (1a) và lớp lõi (1b) của mẫu đồng cổ



(2a)



(2b)

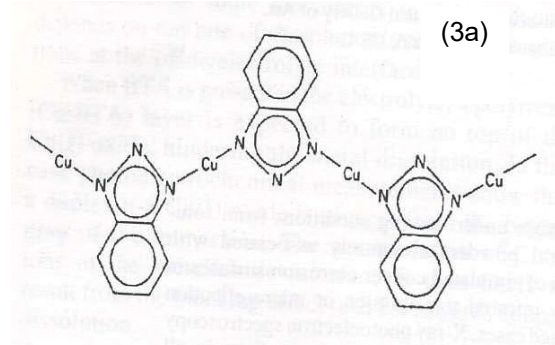
Hình 2. Phổ EDX của bề mặt mẫu đồng cổ (2a) và lõi hợp kim đồng cổ (2b)

3.2. Nghiên cứu lựa chọn các điều kiện ức chế ăn mòn sử dụng tác nhân tạo phức BTA

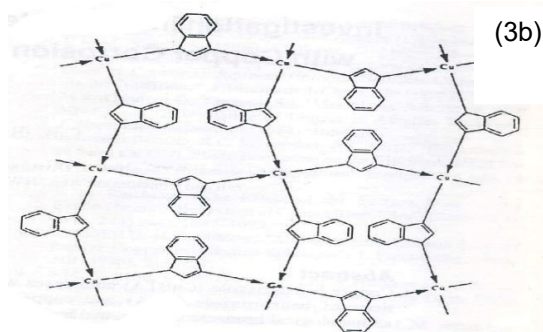
3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ BTA

Khi có mặt BTA, trên bề mặt của đồng hình thành màng trong các điều kiện gần như trung tính nhờ tạo hợp chất phức của ion đồng với

BTA (hình 3). Việc kiểm soát ăn mòn bằng xử lý bề mặt đồng với BTA thường làm cho các hiện vật bằng đồng khảo cổ được bảo vệ tốt

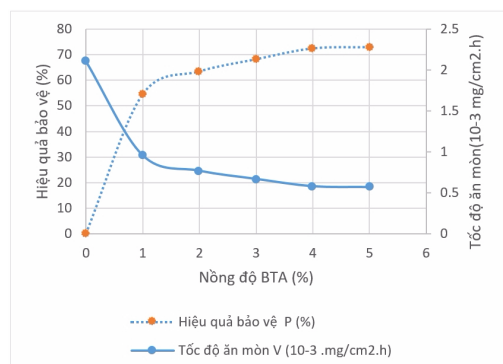


hơn do màng CuBTA gắn chặt tạo ra các liên kết hoá học với các bề mặt khoáng đồng nằm ở phía dưới [7].



Hình 3. Công thức cấu tạo của hợp chất Cu(I)-BTA (hình 3a) và Cu(II)BTA (hình 3b)

Khi ngâm mẫu hợp kim đồng trong dung dịch NaCl 3,5% thì nếu tăng dần nồng độ BTA từ 0-4%, tốc độ ăn mòn giảm dần và hiệu quả bảo vệ tăng dần. Điều này chứng tỏ BTA có khả năng ức chế ăn mòn mẫu vật và nồng độ BTA càng lớn thì khả năng ức chế càng cao. Khi tăng nồng độ BTA từ 4% lên 5% nồng độ đồng trong dung dịch cũng như tốc độ ăn mòn và hiệu quả bảo vệ hầu như không thay đổi (hình 4). Như vậy có thể thấy tại nồng độ BTA 4% khả năng ức chế ăn mòn của BTA là tối ưu nhất.



Hình 3: Ảnh hưởng của nồng độ BTA đến tốc độ ăn mòn và hiệu quả bảo vệ hợp kim đồng

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian xử lý mẫu vật với BTA

Các mẫu hợp kim được xử lý với dung dịch BTA 4% và ngâm ở các khoảng thời gian khác nhau (0h, 4h, 8h, 16h, 24h, 32h), sau đó đem mẫu đã xử lý bề mặt với BTA ngâm vào trong môi trường ăn mòn là dung dịch NaCl 3,5% trong 24 giờ. Kết quả cho thấy có sự chênh

lệch kết quả giữa các thí nghiệm được tiến hành ở cùng một điều kiện; nguyên nhân có thể do bề mặt các mẫu không đồng nhất. Khi tăng thời gian ức chế mẫu với BTA thì lượng đồng hoà tan trong dung dịch NaCl giảm. Ở thời gian ức chế mẫu 24 giờ thì lượng đồng hoà tan vào dung dịch là nhỏ nhất.

3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ NaCl và HCl

Khi mẫu vật hợp kim đồng không được ngâm trong BTA mà ngâm thẳng vào dung dịch NaCl ở các nồng độ 1%, 3% và 3,5 % thì sau 24h, nồng độ đồng trong dung dịch tăng từ 0,96mg/l đến 1,96 và 2,53 g/l nhưng nếu trước đó ngâm mẫu vật vào dung dịch BTA 4% thì nồng độ đồng trong dung dịch NaCl chỉ còn lần lượt là 0,21; 0,48 và 0,69 mg/l. Nếu tính toán hiệu quả bảo vệ và tốc độ ăn mòn theo các công thức đã cho thì nhận thấy khi nồng độ NaCl tăng từ 1 đến 3%, hiệu quả bảo vệ đã giảm từ 78,1% xuống còn 72,7% trong khi tốc độ ăn mòn tăng từ 0,18.10⁻³ mg/cm².h đến 0,18.10⁻³ mg/cm².h tuy có sử dụng chất ức chế BTA 4%. Tuy nhiên, nếu so với không dùng BTA để ức chế thì tốc độ ăn mòn đã giảm được khoảng 4 lần.

Các thí nghiệm tương tự đánh giá mức độ ăn mòn của HCl 10⁻³ M khi tăng dần nồng độ BTA cũng cho thấy hiệu quả bảo vệ tăng khi nồng độ BTA tăng còn tốc độ ăn mòn giảm. Tại nồng độ BTA 4% hiệu quả bảo vệ đạt cao nhất. Nếu tăng nồng độ HCl từ 10⁻⁴ M đến 10⁻² M thì nồng độ đồng trong dung dịch tăng từ

0,56 đến 39,52 mg/l nhưng khi có BTA nồng độ 4% làm chất ức chế thì nồng độ đồng trong dung dịch chỉ còn 0,11 đến 25,03%. Tính toán độ giảm khối lượng, tốc độ ăn mòn và hiệu quả bảo vệ cho thấy khi tăng nồng độ BTA thì sự thay đổi tương tự như các thí nghiệm với NaCl nhưng lớn hơn so với các thí nghiệm với NaCl trong khi hiệu quả bảo vệ lại thấp hơn. Điều này chứng tỏ dung dịch HCl 10^{-3} M phá hủy mẫu vật mạnh hơn dung dịch NaCl, có thể do trong dung dịch HCl, mẫu vật chịu tác động đồng thời của hai tác nhân ăn mòn là clorua (Cl^-) và H^+ .

4. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp phân tích nồng độ ion Cu^{2+} và/hoặc phương pháp cân trọng lượng đã đánh giá được khả năng ức chế ăn mòn của BTA đối với các mẫu vật hợp kim đồng. Tác nhân BTA ở nồng độ 4% trở lên được xem là chất ức chế tốt và ổn định, chống ăn mòn và bảo vệ cổ vật đồng và hợp kim đồng trong hai môi trường đặc trưng là 3,5% và HCl 10^{-3} M. Thời gian tối thiểu để ngâm mẫu vật trong dung dịch BTA là 24h. Khi tăng nồng độ NaCl và HCl thì tốc độ ăn mòn tăng và hiệu quả bảo vệ giảm. Kết quả nghiên cứu cho phép ứng dụng BTA làm tác nhân ức chế ăn mòn các hiện vật đồng trong bảo tàng một cách hiệu quả.

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được hoàn thành nhờ hỗ trợ kinh phí từ đề tài nghiên cứu khoa học cấp Bộ Văn hóa, thể thao và du lịch.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Bảo tàng Lịch sử Việt Nam (2009), Bài giảng khoa tập huấn *Bảo quản hiện vật chất liệu kim loại trong bảo tàng*.
- [2] Bùi Bá Xuân, IU.L.Côvantrúc, Philitrev N.L, Nguyễn Nhị Trự (2007). Ăn mòn đối với một số kim loại màu và hợp kim trong vùng khí hậu nhiệt đới ẩm Việt Nam. *Tạp chí phát triển khoa học và công nghệ*, Tập 10, Số 10 - 2007.
- [3] Ian Donald MacLeod (1987). Conservation of Corroded Copper Alloys: A Comparison of New and Traditional Methods for Removing Chloride Ions. *Studies in Conservation*, 32, 25-40.
- [4]. Walker (1975). Triazole, Benzotriazole and Naphtotriazole as corrosion inhibitors for copper, *Corrosion science*, Vol.31, No.3, pp. 97-100.
- [5] I.E.Kiele, J.Senvaitiene, A.Griguceviciene, R.Ramanauskas, R.Raudonis, A.Kareiva (2016). Application of sol-gel method for the conservation of copper alloys, *Microchemical Journal* Volume 124, Pages 623-628
- [6] F. Mansfeld T. Smith and E.P. Parry(1971). "Benzotriazole as Corrosion Inhibitor for Copper". *Corrosion (NACE)*, 27, 7 289-294.
- [7] Byoung-Jun Cho, Jin-Goo Park, Shohei Shima, Satomi Hamada (2014.) Investigation of Cu-BTA Complex Formation and Removal on Various Cu Surface Conditions. *International Conference on Planarization/CMP Technology*. Pages 19—21.