

ỨNG DỤNG DIATOMIT LÀM CHẤT PHỤ GIA CHO LỚP PHỦ BẢO VỆ CHỐNG ẪN MÒN CHO THÉP CACBON

Nguyễn Anh Sơn*, Nguyễn Thùy Dương, Phạm Gia Vũ, Trịnh Anh Trúc

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 20-12-2013

Abstract

Diatomite is naturally occurring with over 63 % of silica in the chemical composition. This diatomite was introduced in waterborne epoxy for corrosion protection of carbon steel surface. The morphology of coatings was observed by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). The Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) method was used for characterized the corrosion protection of epoxy coating and epoxy coating containing diatomite. The results showed that incorporation of 15 % diatomite in waterborne epoxy coatings enhanced anticorrosion protection property of the coating.

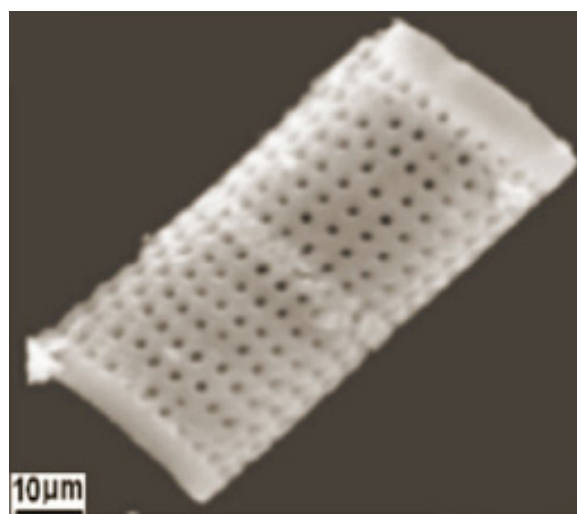
Keywords: Diatomite, waterborne epoxy coatings, anticorrosion protection.

1. MỞ ĐẦU

Lớp phủ hữu cơ được sử dụng khá phổ biến trong lĩnh vực bảo vệ chống ăn mòn. Cơ chế bảo vệ của lớp phủ được chia ra làm 3 nhóm chính: che chắn [1, 2], bám dính và bảo vệ điện hóa [3, 4]. Những lớp phủ nằm trong nhóm bảo vệ che chắn thường là những lớp phủ có khả năng che chắn tốt, trở về mặt hóa học, mỏng, không bị thấm từ môi trường bên ngoài. Trong một số trường hợp, sự có mặt của chất phụ gia trong lớp phủ có thể góp phần tăng khả năng che chắn của lớp phủ đó nhờ kéo dài đường dẫn của các tác nhân ăn mòn tới bề mặt kim loại qua lớp phủ. Các chất phụ gia có dạng tấm hoặc ống đem lại hiệu quả tốt hơn cho tính chất che chắn của màng phủ chứa nó. Một số nghiên cứu đã chỉ ra sự có mặt của phụ gia vô cơ như oxit silic, oxit kẽm hay oxit sắt cải thiện đáng kể khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ [5-8].

Diatomit, còn gọi là kizengua hay đất tảo silic, là khoáng tự nhiên có thành phần hóa học chủ yếu là SiO_2 (> 63 %). Cấu trúc của diatomit khá phức tạp hình ống gồm nhiều lỗ nhỏ, khoang (hình 1), vì thế, vật liệu này có diện tích bề mặt khá lớn, khả năng hấp thụ cao và có tỷ trọng thấp. Mặt khác, diatomit còn có tính dẫn nhiệt thấp, nhiệt độ nóng chảy khá cao, trơ hóa học và có kích thước hạt nhỏ. Bên cạnh đó, diatomit còn có khá nhiều trong tự nhiên và giá thành thấp. Vì vậy, trong công trình này, diatomit được nghiên cứu đưa vào trong màng sơn phủ hữu cơ epoxy hệ nước và khảo sát ảnh hưởng của nó lên khả năng bảo vệ chống ăn mòn cũng như tính chất

cơ lý của màng phủ.



Hình 1: Cấu trúc của diatomit [9]

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Diatomit được lấy từ mỏ quặng ở Phú Yên đã qua xử lý có thành phần hóa học trình bày trong bảng 1.

Muối natri clorua (NaCl) tinh khiết (> 99,5 %) do Trung Quốc sản xuất.

Màng sơn phủ được tạo từ nhựa epoxy hệ nước Epikote 828 chứa 97 % hàm rắn và chất đóng rắn Epikure 8537 chứa 31 % hàm rắn do hãng Momentive (Thái Lan) cung cấp.

Bảng 1: Thành phần hóa học của diatomit Phú Yên [10]

SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	TiO ₂ , %
64,15	12,5	4,75	1,04
CaO, %	MgO, %	MKN, %	Khác, %
1,19	0,62	13,8	1,95

(% về khối lượng).

Nền kim loại nghiên cứu là thép cacbon có kích thước 15 × 10 × 0,2 cm.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Hình thái, cấu trúc của màng epoxy nước và epoxy nước chứa diatomit được quan sát bằng kính hiển vi trường điện tử quét độ phân giải cao (FESEM). Mẫu mặt cắt của màng phủ được chụp trên máy đo Hitachi S-4800 thuộc Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tính chất cơ lý: các mẫu thép sau khi được phủ màng epoxy có hoặc không có diatomit được khảo sát các tính chất cơ lý như: khả năng bám dính khô, ướt và độ bền va đập. Độ bền va đập của các mẫu được xác định theo tiêu chuẩn ISO 6272 trên thiết bị Erischen model 304. Độ bám dính khô và ướt được xác định theo phương pháp kéo giật theo tiêu chuẩn ASTM D-4541 trên thiết bị Positest AT-A tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phương pháp tổng trở điện hóa sử dụng hệ 3 điện cực: điện cực làm việc là tấm thép phủ mẫu màng sơn, điện cực so sánh là điện cực calomel bão hòa và điện cực đối là lưới platin. Các phép đo được thực hiện trên máy Autolab PG30 (Hà Lan) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Môi trường xâm thực là dung dịch điện ly NaCl 3 %, diện tích bề mặt sơn tiếp xúc với môi trường xâm thực là 7 cm². Mỗi phép đo được tiến hành trên 3 mẫu để khẳng định khả năng lặp lại.

2.3. Chế tạo mẫu

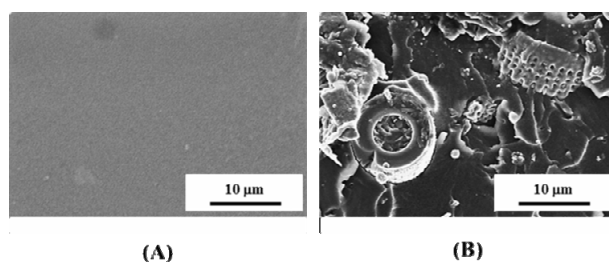
Mẫu thép được làm sạch dầu mỡ bằng xà phòng rồi rửa bằng nước cất, etanol và sấy khô. Sau đó, các mẫu thép được mài bề mặt bằng giấy nhám SiC đến độ mịn 400. Diatomit được nghiền mịn bằng cối nghiền trước khi nghiền trộn với nhựa epoxy. Hỗn hợp màng epoxy chứa diatomit được phủ trên mặt tấm thép bằng phương pháp ly tâm trên máy Filmfuge 1110N (Sheen) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Diatomit được đưa vào màng epoxy với hàm lượng 15 % về khối lượng. Chiều dày màng sau khi khô là 30±2 μm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hình thái học của diatomit trong nền polyme

Hình thái học của các mẫu màng sơn được quan sát qua ảnh chụp FESEM mặt cắt (hình 2). Hình dạng mặt cắt của màng epoxy tương đối trơn nhẵn, cho thấy vết nứt lan truyền một cách bằng phẳng dưới tác động của lực xé. Màng epoxy chứa diatomit có cấu trúc mặt cắt gồ ghề hơn, do sự có mặt của các phần tử diatomit làm đường xé bị biến dạng, sự nứt gãy trở nên khó lan truyền hơn. Trên hình 2b quan sát thấy xuất hiện diatomit dạng tấm và dạng ống. Đây có thể là do trong quá trình nghiền mịn, những ống diatomit có kích thước lớn bị vỡ ra thành các mảnh nhỏ dạng tấm. Mặt khác, giữa diatomit và nền polyme vẫn thấy xuất hiện vết nứt nhỏ. Hiện tượng này do sự tương hợp yếu giữa diatomit và nền epoxy. Điều này có thể ảnh hưởng đến tính chất của màng sơn.



Hình 2: Ảnh chụp FESEM mặt cắt màng sơn epoxy trắng (A) và màng sơn epoxy chứa diatomit (B)

3.2. Tính chất cơ lý

Độ bám dính của màng sơn khi để ngoài không khí hay sau khi ngâm 1 khoảng thời gian trong nước cũng như khả năng chịu va đập là những tính chất cơ lý khá quan trọng để đánh giá màng sơn phủ. Kết quả đo các tính chất cơ lý của các mẫu màng sơn được trình bày trong bảng 2.

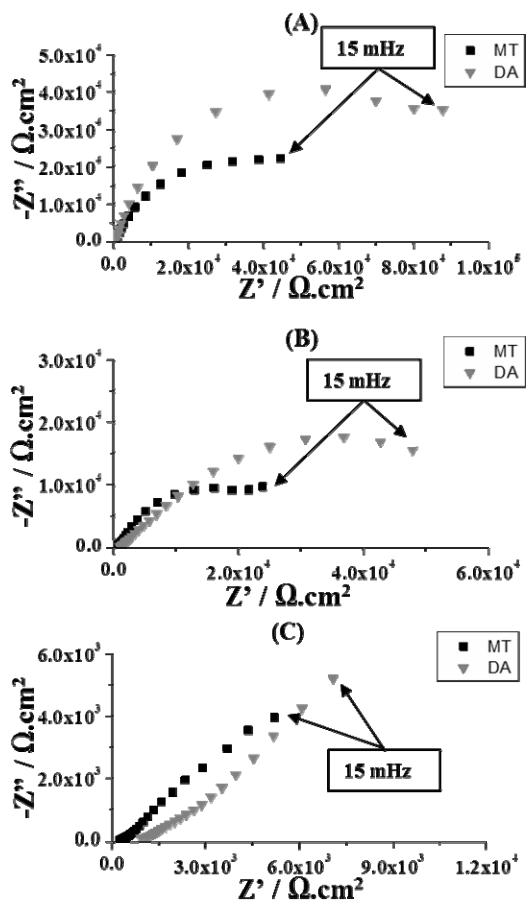
Bảng 2: Tính chất cơ lý của màng sơn epoxy E₀ và màng sơn epoxy chứa phụ gia diatomit E_{DA}

STT	Mẫu sơn	Độ bền va đập, kg.cm	Độ bám dính khô, N/mm ²	Độ bám dính ướt, N/mm ²
1	E ₀	100	3,5	3,2
2	E _{DA}	100	3,3	3

Theo kết quả đo độ bền cơ lý trong bảng 2, với tỷ lệ pha trộn 15 % về khối lượng, độ bền va đập của màng sơn chứa diatomit không thay đổi so với màng sơn epoxy trắng (100 kg.cm). Tuy nhiên, khả năng bám dính khô và bám dính sau khi ngâm trong môi trường ăn mòn (NaCl 3 %) có giảm nhẹ (tương ứng, 3,3 N/mm² so với 3,5 N/mm² và 3 N/mm² so với 3,2 N/mm²). Các kết quả khảo sát tính chất cơ lý của màng sơn cho thấy sự có mặt của diatomit trong màng không làm ảnh hưởng đến các tính chất cơ lý của màng sơn epoxy.

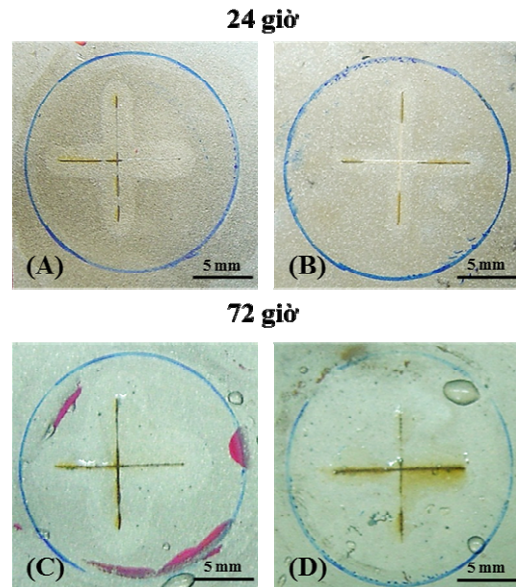
3.3. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn

Các mẫu màng sơn được đánh giá và so sánh khả năng bảo vệ chống ăn mòn bằng phương pháp tổng trở điện hóa theo thời gian ngâm trong môi trường ăn mòn là dung dịch NaCl 3 % về khối lượng. Nhằm quan sát rõ hơn khả năng ức chế quá trình ăn mòn của chất phụ gia đem vào màng phủ, các mẫu được rạch hình chữ thập trên bề mặt với kích thước 1 cm. Kết quả tổng trở của các mẫu đo được theo thời gian được trình bày trên hình 3.



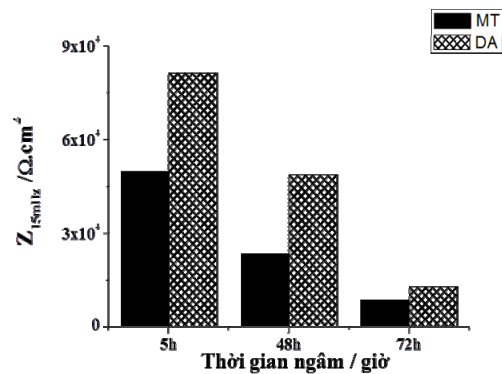
Hình 3: Phổ tổng trở của các mẫu màng sơn epoxy có (DA) hoặc không chứa diatomit (MT) ngâm trong dung dịch NaCl 3 % trong 5 giờ (A), 48 giờ (B) và 72 giờ (C)

Phổ tổng trở trên hình 3 đều có 1 cung chưa hoàn chỉnh với giá trị tổng trở khác nhau. Sau 5 giờ và 48 giờ thử nghiệm, giá trị tổng trở của màng sơn epoxy chứa diatomit cao hơn màng epoxy, cho thấy sự có mặt của diatomit làm quá trình ăn mòn phát triển chậm hơn so với màng phủ epoxy trắng trong 48 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 3 %. Tuy nhiên, từ 72 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 3 %, phổ tổng trở của của các mẫu là gần như nhau.



Hình 4: Ảnh chụp màng sơn epoxy (A, C) và màng sơn epoxy chứa diatomit (B, D) sau 24 giờ và 72 giờ thử nghiệm trong dung dịch NaCl 3 %

Hình 4 trình bày ảnh chụp các mẫu có vết rạch sau 24 giờ và sau 72 giờ thử nghiệm trong dung dịch NaCl 3 %. Quan sát ảnh chụp sau 24 giờ thấy rõ hiện tượng ngưng nước xung quanh vết rạch ở tất cả các mẫu với mức độ khác nhau. Phù hợp với các kết quả đo tổng trở, mẫu epoxy chứa diatomit có mức độ ngưng nước ít hơn và có mức độ gỉ tại vết rạch ít hơn so với mẫu trắng.



Hình 5: Biến thiên modul tổng trở tại tần số 15 mHz của lớp phủ epoxy (MT) và epoxy chứa diatomit (DA)

Hình 5 biểu diễn sự biến thiên của modul tổng trở tại tần số 15 mHz theo thời gian thử nghiệm trong môi trường NaCl 3 % của màng epoxy và epoxy chứa 15 % diatomit về khối lượng. Quan sát hình 5 thấy rõ modul tổng trở của màng epoxy chứa diatomit cao hơn của màng epoxy và đều suy giảm theo thời gian thử nghiệm.

Kết hợp các kết quả đo điện hóa với các quan sát cấu trúc trên hình 2, có thể giải thích sự có mặt của diatomit trong lớp phủ làm kéo dài đường dẫn của các tác nhân xâm thực đến bề mặt kim loại, làm chậm quá trình ăn mòn kim loại.

4. KẾT LUẬN

Các kết quả nghiên cứu bước đầu cho thấy sử dụng diatomit trong màng sơn epoxy hệ nước không làm suy giảm nhiều các tính chất cơ lý của màng sơn, tuy nhiên tính chất bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn đã được cải thiện. Sự cải thiện này do sự gia tăng khả năng che chắn của màng epoxy khi sử dụng chất phụ gia diatomit. Điều này có thể mở ra ứng dụng của diatomit trong hệ sơn bảo vệ chống ăn mòn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. P. Kalenda, A. Kalendova, V. Stengl, P. Antos, J. Subrt, Z. Kvaca, S. Bakardjieva. *Properties of surface-treated mica in anticorrosive coatings*, Progress in Organic Coatings, **40(2)**, 137-145 (2004).
2. V. Stengl, J. Subrt, S. Bakardjieva, A. Kalendova, P. Kalenda. *The preparation and characteristics of pigments based on mica coated with metal oxides*, Dyes and Pigments, **58(3)**, 239-244 (2003).
3. A. Kalendova. *Comparison of the efficiencies of anticorrosive pigments based on phosphates*, Pigment and Resin Technology, **31(6)**, 381-388 (2002).
4. R. Naderi, M. M. Attar. *Electrochemical assessing corrosion inhibiting effects of zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) as a modified zinc phosphate pigment*, Electrochimica Acta, **53(18)**, 5692-5696 (2008).
5. N. Tahmassebi, S. Moradian, B. Ramezanzadeh, A. Khosravi, S. Behdad. *Effect of addition of hydrophobic nano silica on viscoelastic properties and scratch resistance of an acrylic/melamine automotive clearcoat*, Tribology International, **43(3)**, 685-693 (2010).
6. S. K. Dhoke, A. S. Khanna. *Electrochemical behavior of nano-iron oxide modified alkyd based waterborne coatings*, Materials Chemistry and Physics, **117(2)**, 550-556 (2009).
7. S. K. Dhoke, A. S. Khanna, T. Jai Mangal Sinha. *Effect of nano-ZnO particles on the corrosion behavior of alkyd-based waterborne coatings*, Progress in Organic Coatings, **64(4)**, 371-382 (2009).
8. D. Vesely, A. Kalendova, P. Kalenda. *A study of diatomite and calcined kaoline properties in anticorrosion protective coatings*, Progress in Organic Coatings, **68(3)**, 173-179 (2010).
9. M. Bariana, M. Sinn Aw, M. Kurkuri, D. Losic. *Tuning drug loading and release properties of diatom silica microparticles by surface modifications*, International Journal of Pharmaceutics, **443 (1)**, 230-241 (2013).
10. Hoàng Thế Phi. *Nghiên cứu công nghệ xử lý nước nuôi trồng thủy sản bằng nguyên liệu khoáng diatomit Phú Yên*, Hội nghị Khoa học Kỹ thuật Mô toàn quốc lần thứ XVII, Đà Nẵng (2006).

Liên hệ: **Nguyễn Anh Sơn**

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.

Email: anhson2009@gmail.com.