Tạp chí Hóa học, T. 48 (2), Tr. 145 - 151, 2010

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN CỦA LỚP PHỦ HỮU CƠ CHỨA POLYME DẪN ĐIỆN TRÊN NỀN THÉP PHỦ HỢP KIM NHÔM KẼM

Đến Tòa soạn 10-6-2008

NGUYỄN THỊ LÊ HIỀN, NGUYỄN THU PHƯƠNG, LÊ THU QUÝ, TRỊNH ANH TRÚC

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

ABSTRACT

In this work, we have studied the duplex coating on carbon steel (steel/Zn-Al/(epoxy+CP)), in which the epoxies used are E828 and X75 and the CP is the conducting polymers of Ppy, Ppy/Fe_2O_3 and Ppy/Fe_3O_4, for protection against corrosion of the metal. The results obtained by electrochemical impedance show the galvanic protection effect of Zn-Al alloy and the influence of the epoxy coatings, which delay the penetrability of electrolyte and reduce galvanic dissolution of Zn-Al alloy, so the protective effiency will be improved. Among these conducting polymers, the Ppy without oxides who give the best protection resultal disperses well in both E828 and X75 epoxies to form homogenous coatings.

I - MỞ ĐẦU

Ăn mòn và bảo vệ kim loại luôn là vấn đề được quan tâm của mọi quốc gia trong đó có Việt Nam. Gần đây, các phương pháp bảo vệ kết hợp đang được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi, mang lại hiệu quả to lớn so với các phương pháp bảo vệ riêng rẽ. Các lớp phun phủ hợp kim kẽm nhôm (Zn-Al) có khả năng bảo vệ chống ăn mòn tốt cho thép theo cơ chế anôt; tuy nhiên, trong quá trình hình thành lớp phủ xảy ra hiện tượng làm nguội đột ngột do các hạt kim loại nóng chảy tiếp xúc với bề mặt thép nền, làm tăng ứng suất nội, gây nên các vết nứt ngay trong quá trình phun phủ. Để hạn chế tốc độ ăn mòn anôt, kéo dài thời gian bảo vệ của lớp phun phủ, chúng ta có thể tạo một lớp phủ hữu cơ lên trên bề mặt hợp kim Zn-Al. Lúc này hệ phủ liên hợp có tác dụng bảo vệ kép: Lớp sơn phủ hữu cơ đóng vai trò lớp phủ che chắn, khi có sự khuếch tán tác nhân ăn mòn qua lớp phủ hữu cơ thì hợp kim Zn-Al sẽ phát huy tác dụng bảo vệ anôt [1, 2]. Đối với vật liệu phủ hữu cơ, một trong các hướng đang được chú trọng nghiên cứu hiện nay là đưa phụ gia polyme dẫn vào trong màng sơn nhằm tăng độ bám dính giữa vật liệu vô cơ và hữu cơ [3, 4], cũng như lợi dụng khả năng "tự sửa chữa" của polyme dẫn góp phần cải thiện khả năng bảo vệ chống ăn mòn của hệ phủ bảo vệ [5]. Khi sử dụng hệ phủ liên hợp, sự tương thích giữa các lớp phủ vô cơ và hữu cơ là một trong các yếu tố quan trọng nhất, quyết định các tính chất cơ lí cũng như khả năng bảo vệ chống ăn mòn của hệ lớp phủ [3, 4]. Do đó trong bài báo này, phương pháp tổng trở điện hóa đã được sử dụng nghiên cứu nhằm đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy chứa polyme dẫn điện trên nền thép phủ hợp kim Zn-Al.

II - THỰC NGHIỆM

Polyme dẫn được sử dụng trong nghiên cứu này là polypyrrol (Ppy), compozit Ppy/Fe_2O_3 và Ppy/Fe_3O_4 lần lượt được tổng hợp bằng phương pháp hóa học với ion đối là dodecylbenzensulfonic axit (DBSA) và chất oxy

hóa là amoni persulfat (APS) [3].

Các polyme dẫn sau khi tổng hợp có dạng bột mịn, kích thước <200 nm, được phối trộn với epoxy X75 và E828 với chất đóng rắn tương ứng là PA66 và TD961 (sản phẩm Thái Lan) và phun trên bề mặt thép cacbon thấp phủ hợp kim Zn-Al (85%Zn và 15%Al), kích thước 10×15 (cmxcm). Trước khi phun phủ các mẫu hợp kim được tráng sạch bề mặt bằng axeton.

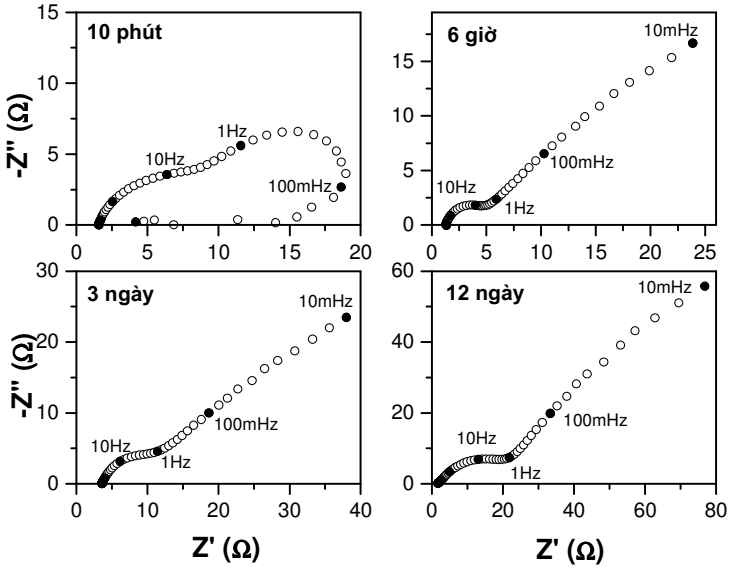
Các lớp phủ hữu cơ tạo thành có chiều dày 90 ÷ 100 µm. Hiệu quả bảo vệ của lớp phủ được so sánh với các mẫu epoxy không chứa polyme dẫn trong cùng điều kiện tạo màng. Hai loại epoxy E828, X75 và ba bột polyme dẫn khác nhau được sử dụng trong nghiên cứu để đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn của các lớp phủ.

Khả năng bám dính giữa lớp phủ hữu cơ với bề mặt kim loại được đánh giá bằng phương pháp kẻ vạch theo tiêu chuẩn ASTM D3359 trên dụng cụ Elcometer (Đức). Thử nghiệm ăn mòn được tiến hành tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới bằng phương pháp tổng trở điện hoá trên thiết bị Autolab (Hà Lan), trong bình đo điện hoá hệ ba điện cực với điện cực làm việc là mẫu sơn cần nghiên cứu có diện tích làm việc 7 cm^2, điện cực đối là lưới platin có diện tích bề mặt lớn hơn nhiều so với điện cực làm việc và điện cực so sánh là calomen bão hoà KCl.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Nghiên cứu đặc tính điện hóa của hợp kim Zn-Al

Trước khi nghiên cứu khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ hữu cơ trên nền thép phủ hợp kim Zn-Al, các đặc tính điện hóa của lớp phủ Zn-Al trên nền thép được nghiên cứu bằng phương pháp tổng trở. Giản đồ Nyquist của lớp phủ hợp kim Zn-Al trên thép tại điện thế mạch hở theo thời gian ngâm mẫu trong NaCl 3% được biểu diễn như trên hình 1.



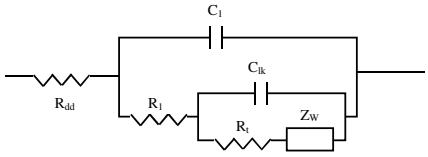
Hình 1: Giản đồ Nyquist của lớp phủ Zn — Al/NaCl

Tại thời điểm đầu đo mẫu (10 phút), tổng trở điện hóa bao gồm hai bán cung điện dung: Bán cung thứ nhất ở tần số cao, tương ứng với điện trở của màng oxit (~10 Ω); bán cung thứ hai ở tần số thấp hơn đặc trưng cho quá trình Faraday diễn ra trên bề mặt hợp kim (~13 Ω). Theo thời gian (> 6 giờ), nồng độ chất điện ly tại giao diện dung dịch/hợp kim Zn-Al giảm xuống nhanh, quá trình Faraday trên bề mặt Zn-Al lúc này được thay thế bởi quá trình khuếch tán và

được thể hiện rõ trên giản đồ Nyquist ở tần số thấp bằng sự xuất hiện một đường gần như thẳng có độ dốc xấp xỉ 45°. Trong trường hợp này, sơ đồ mạch điện tương đương của hệ có thể được mô tả như hình 2.

Kết quả tổng trở đo được cho phép xác định các giá trị điện trở màng oxit (R_1) khoảng 7-30 Ω, tương ứng với điện dung (C_1) khoảng 1-2 mF. Giá trị R_1 nhỏ và C_1 lớn cho thấy rõ màng oxit hình thành tự nhiên trên Zn-Al tương đối rỗ, xốp và khả năng bảo vệ chống ăn mòn chưa cao.

Tốc độ ăn mòn của hợp kim Zn-Al cũng được xác định bằng phương pháp đo đường cong phân cực với tốc độ quét thế 5 mV/s, quá thế khoảng ±200 mV xung quanh điện thế mạch hở (hình 3). Từ quan hệ Tafel, vận dụng phần mềm của thiết bị đo Autolab cho phép xác định được các thông số ăn mòn như được biểu diễn trên bảng 1.



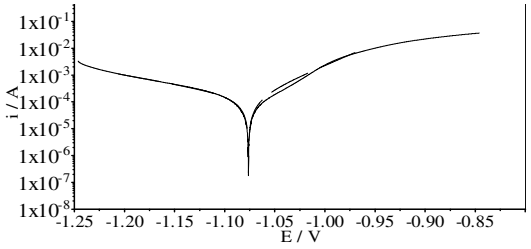
R_{dd} - Điện trở dung dịch.
R_1 và C_1 - Điện trở và điện dung của lớp oxit kim loại.
R_t và C_{lk} - Điện trở chuyển dịch điện tích và điện dung lớp kép.
Z_W - Tổng trở khuếch tán.

Hình 2: Sơ đồ mạch tương đương của Zn-Al/ NaCl

Bảng 1: Các giá trị đặc trưng cho quá trình ăn mòn hợp kim Zn-Al

Các thông số ăn mòn	Giá trị
E_{corr} (V/SCE)	-1,076
R_p (Ω)	131
I_{corr} (A/cm^2)	2,15 e-5
V_{corr} (mm/năm)	6,72e-1

Điện thế —1,076 V/SCE thu được chính là điện thế mạch hở của Zn, chứng tỏ sự có mặt của Al (15%) cho phép tạo hợp kim đồng nhất và dường như không làm thay đổi đặc tính điện hóa của Zn. Tốc độ ăn mòn hợp kim Zn-Al là tương đối lớn (> 0,67 mm/năm) và sẽ còn lớn hơn nữa nếu nền thép bị hở. Lúc này hợp kim Zn-Al và thép đóng vai trò như một cặp pin và điện thế mạch hở thu được là điện thế hỗn hợp giữa hai cặp Zn^{2+}/Zn và Fe^{2+}/Fe cao hơn so với điện thế ăn mòn Zn, do đó tốc độ ăn mòn Zn sẽ tăng lên đáng kể. Chính vì vậy, để tăng thời gian bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ kim loại mà vẫn đảm bảo được khả năng bảo vệ anôt của nó, lớp phủ hữu cơ trên cơ sở epoxy chứa polyme dẫn đã được nghiên cứu sử dụng.



Hình 3: Đường cong phân cực của Zn-Al/NaCl (—) đường thực nghiệm, (---) đường lý thuyết

2. Độ bám dính của lớp phủ hữu cơ chứa polyme dẫn

Kết quả đánh giá độ bám dính của lớp phủ được biểu diễn trên bảng 2 đã chỉ ra rằng lớp phủ epoxy E828 và X75 không có polyme dẫn có độ bám dính tương đối tốt với bề mặt kim loại nền, tương ứng với độ bám dính 3B và 4B. Lớp phủ E828 có Ppy và Ppy/oxit, độ bám dính của lớp phủ tăng, đặc biệt là lớp phủ EP và EP-Fe_3O_4 có độ bám dính tuyệt đối ở mức 5B. Trong khi đó, lớp phủ X75 có độ bám dính cao hơn E828 và có mặt của polyme dẫn trong X75 dường như không làm thay đổi độ bám dính của lớp phủ, trừ trường hợp compozit Ppy/Fe_3O_4 đã làm tăng độ bám dính của lớp phủ X75 từ 4B lên 5B.

3. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ hữu cơ

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn cũng như cơ chế bảo vệ của lớp phủ hữu cơ được nghiên cứu bằng phương pháp tổng trở điện hóa tại điện thế

mạch hở trong dung dịch NaCl 3% với các thời điểm ngâm mẫu khác nhau như được biểu diễn trên hình 4.

Nhìn chung, giản đồ Nyquist của các lớp phủ đều có đặc điểm chung: Khi màng chưa ngấm nước, lớp phủ hữu cơ che chắn hoàn toàn ngăn cản được tiếp xúc giữa dung dịch điện ly với bề mặt hợp kim Zn-Al, tương ứng với điện trở màng rất lớn ($R_m \rightarrow \infty$). Tổng trở điện hóa chỉ đo được chính xác ở tần số cao và gần như đường thẳng đứng mang đặc tính điện dung thuần. Sơ đồ mạch tương đương như được mô tả trên hình 4B (a).

Bảng 2: Độ bám dính của lớp phủ hữu cơ xác định theo tiêu chuẩn ASTM D3359

TT	Lớp phủ trên nền thép	Ký hiệu	Độ bám dính
1	E828/Zn-Al/Thép	E	3B
2	(E828 + Ppy)/Zn-Al/Thép	EP	5B
3	(E828 + Ppy/Fe_2O_3)/Zn-Al/Thép	EP-Fe_2O_3	4B
4	(E828 + Ppy/Fe_3O_4)/Zn-Al/Thép	EP-Fe_3O_4	5B
5	X75/Zn-Al/Thép	X	4B
6	(X75 + Ppy)/Zn-Al/Thép	XP	4B
7	(X75 + Ppy/Fe_2O_3)/Zn-Al/Thép	XP-Fe_2O_3	4B
8	(X75 + Ppy/Fe_3O_4)/Zn-Al/Thép	XP-Fe_3O_4	5B

Theo thời gian, dung dịch điện ly khuếch tán qua các lỗ xốp hoặc các khuyết tật của lớp phủ đến bề mặt kim loại làm giảm điện trở màng với mức độ phụ thuộc vào diện tích của các lỗ xốp hoặc các khuyết tật. Nếu giả thiết các lỗ xốp và các khuyết tật có thiết diện hình trụ, ta sẽ có điện trở lỗ (R_{pores}) được tính như sau: $R_m \sim R_{pores} = \rho_0 d/A_d$ (với ρ_0 là điện trở suất của dung dịch điện ly, d là chiều dài của các lỗ và A_d là diện tích khuyết tật).

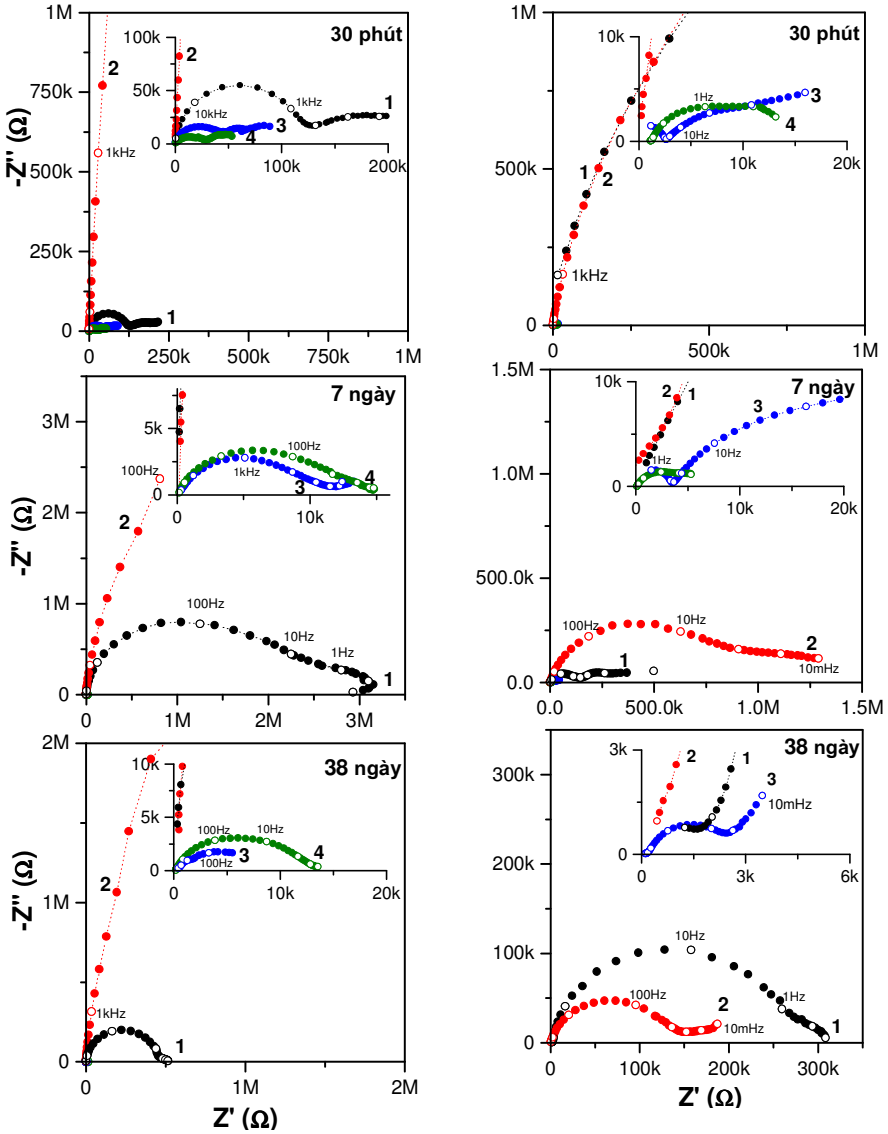
Khi điện trở màng giảm, nước ngấm trong lớp phủ đã làm tăng hằng số điện môi của polyme sẽ làm tăng điện dung màng. Trong trường hợp này tổng trở điện hóa bao gồm một bán cung ở tần số cao đặc trưng cho đặc tính của lớp phủ hữu cơ, tương ứng với sơ đồ tương đương như hình 4B (b).

Khi lớp phủ bão hòa dung dịch điện ly, có sự tiếp xúc trực tiếp giữa dung dịch điện ly và hợp kim Zn-Al tại đáy các lỗ dẫn dung dịch gây nên quá trình ăn mòn kim loại. Lúc này trên giản đồ Nyquist, ngoài bán cung ở tần số cao còn xuất hiện thêm bán cung ở tần số thấp, đặc trưng cho quá trình Faraday xảy ra trên bề mặt Zn-Al, tương đương với sơ đồ điện hình 4B (c).

Hình 4A (a) cho thấy, ngay tại các thời điểm đầu ngâm mẫu, tổng trở điện hóa của lớp phủ epoxy E828 đã xuất hiện hai bán cung chứng tỏ có quá trình ăn mòn xảy ra trên hợp kim Zn-Al. Tuy nhiên theo thời gian, các sản phẩm ăn mòn tạo ra đã bít các lỗ dẫn dung dịch, ngăn cản phần nào quá trình ăn mòn tiếp tục xảy ra. Chính vì vậy điện trở màng có phần tăng lên và tại nhiều thời điểm, tổng trở điện hóa lại mang đặc tính điện dung thuần. Trong trường hợp lớp phủ E828 có polyme dẫn, quan sát được rất rõ sự khác biệt: oxit trong polyme dẫn đã làm giảm đáng kể tổng trở điện hóa, chứng tỏ sự suy giảm khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ khi có mặt Ppy/oxit. Trong khi đó các lớp phủ hữu cơ chứa Ppy không có oxit lại cho kết quả ngược lại, nghĩa là Ppy đã làm tăng đáng kể tổng trở điện hóa do Ppy phân tán tốt trong epoxy, tạo lớp phủ sít chặt. Sau 38 ngày thử nghiệm lớp phủ E828 chứa Ppy vẫn mang đặc tính điện dung thuần. Khi có thêm oxit sắt, Ppy/oxit phân tán kém làm giảm sự tương hợp giữa polyme dẫn và epoxy, do đó làm giảm khả năng che chắn và khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ hữu cơ.

Tương tự, đối với lớp phủ X75 có và không có Ppy và Ppy/oxit, khi có Ppy trở kháng của lớp phủ tăng lên rõ rệt, trong khi Ppy/oxit lại làm giảm trở kháng so với lớp phủ X75 không chứa polyme dẫn. Tuy nhiên so sánh với lớp phủ

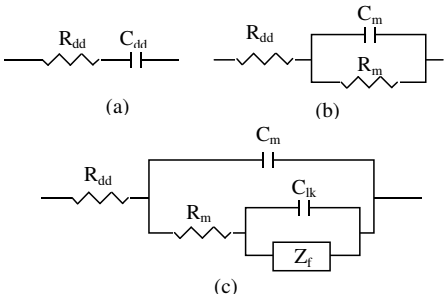
A/



a. E (1), EP (2), EP-Fe_2O_3 (3), EP-Fe_3O_4 (4)

b. X (1), XP (2), XP-Fe_2O_3 (3), XP-Fe_3O_4 (4)

B/



Trong đó: R_{dd} - Điện trở dung dịch
R_m - Điện trở màng
C_m - Điện dung màng
Z_f - Tổng trở Faraday
C_{lk} - Điện dung lớp kép

Hình 4: Giản đồ Nyquist (A) và sơ đồ mạch điện tương đương (B) của các lớp phủ trên cơ sở E828 và X75 trong NaCl 3%

epoxy E828, lớp phủ epoxy X75 có tổng trở nhỏ hơn nhiều, sau 3 ngày thử nghiệm, giản đồ Nyquist của các lớp phủ này đều xuất hiện bán cung thứ hai ở tần số thấp đặc trưng cho quá trình ăn mòn xảy ra trên bề mặt kim loại. Các kết quả thu được cho phép khẳng định lớp phủ epoxy trên cơ sở E828 có khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao hơn so với lớp phủ epoxy trên cơ sở X75.

Biểu diễn sự biến thiên R_m và C_m tại các thời điểm ngâm mẫu khác nhau, tương ứng với các giá trị điện thế mạch hở tại thời điểm đo mẫu được trình bày trên hình 5.

Các kết quả thu được khẳng định sự có mặt của Ppy trong hai loại lớp phủ hữu cơ đã tạo lớp phủ sít chặt và đồng nhất do đó hạn chế được quá trình ăn mòn kim loại nền thể hiện ở giá trị R_m tăng nhiều lần và C_m giảm nhiều lần so với các giá trị của lớp phủ epoxy vắng mặt polyme dẫn. Trong số 8 lớp phủ epoxy khảo sát, lớp phủ EP cho khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao hơn cả: Sau hơn 80.000 phút (trên 55 ngày) thử nghiệm trong NaCl 3%, điện trở màng vẫn có giá trị rất cao ($>10^7$ Ω) chứng tỏ khả năng che chắn tốt của lớp phủ. Điện dung rất ít thay đổi khẳng định tính ổn định cao, ít bị suy giảm các đặc tính theo thời gian và tương ứng với giá trị E_{ocp} dương hơn rất nhiều so với điện thế ăn mòn của Zn-Al cho phép khẳng định hợp kim Zn-Al vẫn đang trong điều kiện được bảo vệ, chưa bị hòa tan anôt.

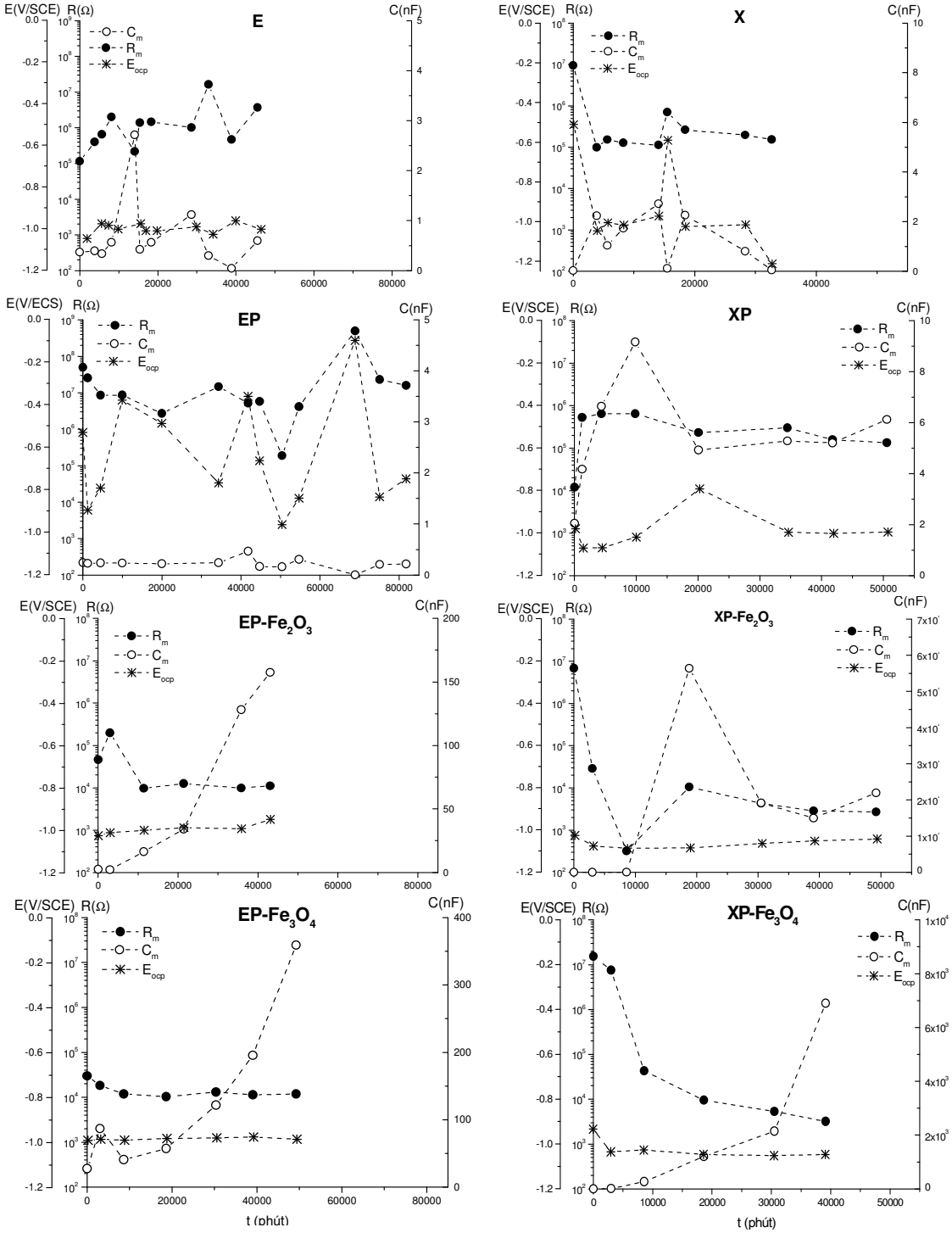
Khả năng bảo vệ của 08 lớp phủ trong nghiên cứu này có thể được sắp xếp theo thứ tự giảm dần như sau: EP > E > XP > X > EP-Fe_2O_3 > EP-Fe_3O_4 > XP-Fe_3O_4 > XP-Fe_2O_3.

IV - KẾT LUẬN

Các bột polyme dẫn trên cơ sở Ppy tổng hợp bằng phương pháp hóa học đã được đưa vào trong lớp phủ epoxy nhằm tăng độ bám dính và cải thiện khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phun phủ anôt Zn-Al trên nền thép. Các kết quả thử nghiệm ăn mòn cho thấy Ppy tương hợp tốt với cả hai loại epoxy E828 và X75, tạo được lớp phủ có khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao hơn so với lớp phủ epoxy tương ứng nhưng vắng polyme dẫn. Ngược lại, trong trường hợp Ppy/oxit, sự có mặt cuả Fe_2O_3 và Fe_3O_4 kém tương hợp dẫn đến khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ giảm. Trong số 8 lớp phủ khảo sát, lớp phủ trên cơ sở E828 có Ppy cho khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao hơn cả. Sau gần 2 tháng ngâm trong dung dịch NaCl 3% lớp phủ vẫn hoàn toàn chưa ngấm nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Y. Gourbeyre, L. Rytirova, C. Dagbert. 15ème Forum sur les impedances électrochimiques. Paris, France, 12/2002, 307 - 318.
2. Masaaki Yamashita, Jun-ichi Inagaki, Keiji Yoshida, Takafumi Yamaji, Hiroshi Ishikawa and Toshiyuki Okuma. NKK Technical Review, 87, 7 - 11 (2002).
3. Nguyễn Thị Lê Hiền, Trịnh Anh Trúc, Vũ Kế Oánh và Nguyễn Đăng Đức. Tạp chí Hoá học, T. 45 (1), 57 - 62 (2007).
4. Trịnh Anh Trúc, Lê Kim Anh, Nguyễn Thị Lê Hiền, Tô Thị Xuân Hằng. Tạp chí Hoá học, T. 45 (5), 542 - 547 (2007).
5. H. Nguyen Thi Le, B. Garcia, C. Deslouis, Q. Le Xuan. Electrochimica Acta, 46, 4259 - 4272 (2001).



Hình 5: Sự biến thiên E_{ocp}, R_m và C_m của các lớp phủ E828 (trái) và X75 (phải) chứa và không chứa polyme dẫn