

## BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN HỢP KIM ĐỒNG BẰNG LỚP PHỦ HỮU CƠ CHỨA POLYPYROL

Đến Tòa soạn 6-10-2009

NGUYỄN THỊ LÊ HIỀN

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

### ABSTRACT

*A fine, stable and compact passive film is naturally formed on brass surface in the 3% NaCl solution. This film with a resistance of  $700 \Omega \cdot \text{cm}^2$  can prevent the brass from corrosion. Corrosion current calculated from Tafel equation is about  $7e^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Results obtained by electrochemical impedance measurement show that the use of the primary coating of epoxy E828 or X75 containing polypyrrole improves significantly the protection efficiency against corrosion of brass. After more than one month of immersion in 3% NaCl, these coatings show pure capacitive behavior. The presence of polypyrrole in the coating increases adherence and decreases the water take-up of the coating, meaning that the coating is more stable and its capacity is quasi-unvaried with time.*

### I - MỞ ĐẦU

Trong môi trường tự nhiên, đồng tương đối bền do sự hình thành trên bề mặt một màng thụ động đồng nhất, có khả năng bảo vệ hạn chế ăn mòn. Mặc dù mang đặc tính tự bảo vệ, kim loại này vẫn bị phá hủy trong nhiều điều kiện khác nhau, đặc biệt là khi đồng tồn tại dưới dạng hợp kim không hoàn toàn đồng nhất, lẫn nhiều tạp chất hoặc khi tiếp xúc với môi trường có độ xâm thực cao. Hai phương pháp bảo vệ chống ăn mòn cho đồng và các hợp kim của đồng đang được quan tâm nghiên cứu ứng dụng đó là: (i) sử dụng các hợp chất azol và dẫn suất của nó [1,2] hoặc các hợp chất hoạt động bề mặt [3] đóng vai trò như các chất ức chế chống ăn mòn, (ii) sử dụng các lớp phủ polyme dẫn như polyanilin, polypyrrol, polythiophen [4], polyaminophenol [5] và các copolyme dẫn điện [6]... Các lớp phủ hữu cơ được biết đến như là lớp phủ vừa có khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại lâu dài theo cơ chế che chắn, vừa có tính thẩm mỹ cao. Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi nghiên

cứu khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho hợp kim đồng thau bằng lớp phủ hữu cơ epoxy chứa polypyrrol (Ppy) dẫn điện

### II - THỰC NGHIỆM

Bột Ppy được tổng hợp bằng phương pháp hóa học với tác nhân oxy hóa là amoni persulphat, có mặt chất pha tạp là dodecylbenzenesulfonic acid. Kim loại nền là hợp kim đồng: đồng thau (Cu: 64 - 68%, Zn: 30 - 40%, ngoài ra còn có Pb và Fe). Lớp phủ hữu cơ phủ trên nền hợp kim đồng được hình thành trên cơ sở epoxy X75 với chất đóng rắn PA66 và E828 với chất đóng rắn TD961, có chứa 3% Ppy.

Độ bám dính của lớp phủ được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D3359 trên dụng cụ đo bám dính bằng phương pháp kẻ vạch Elcometer (Đức).

Các phép đo điện hóa được tiến hành trong bình điện hóa hệ ba điện cực: Điện cực làm việc là mẫu sơn thử nghiệm trên hợp kim đồng (S ≈

7cm<sup>2</sup>), điện cực đối là platin dạng tấm phẳng và điện cực so sánh calomen bão hòa KCl, trên thiết bị AutoLab (Ecochemie, model PGSTAT30, Hà Lan) đặt tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới. Theo dõi điện thế mạch hở theo thời gian, đường cong phân cực, tổng trở điện hóa, xác định độ ngấm nước của lớp phủ nhằm đánh giá quá trình ăn mòn hợp kim đồng cũng như khả năng và cơ chế bảo vệ chống ăn mòn của các lớp phủ hữu cơ chứa và không chứa polyme dẫn. Các tín hiệu phản hồi được lưu lại và xử lý nhờ phần mềm chuyên dụng.

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Quá trình ăn mòn hợp kim đồng trong dung dịch NaCl 3%

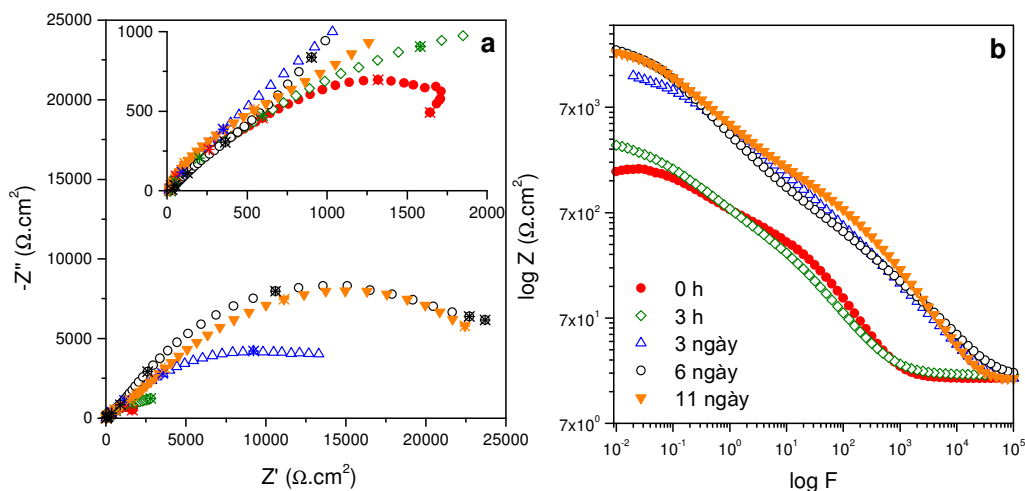
Đặc tính điện hóa của hợp kim đồng thau theo thời gian trong dung dịch NaCl 3% được nghiên cứu bằng tổng trở điện hóa (hình 1). Trên giản đồ Nyquist (hình 1a), tổng trở gồm hai bán cung ít nhiều xác định, tương ứng với hai hằng số thời gian như được miêu tả trên giản đồ Bode (hình 1b). Bán cung đầu ở tần số cao tương ứng với màng thụ động mỏng trên bề mặt hợp kim đồng và bán cung thứ hai ở tần số thấp đặc trưng cho quá trình chuyển điện tích xảy ra trên bề mặt kim loại.

Quan sát sự biến thiên tổng trở theo thời gian, chúng ta nhận thấy bán cung ở tần số cao

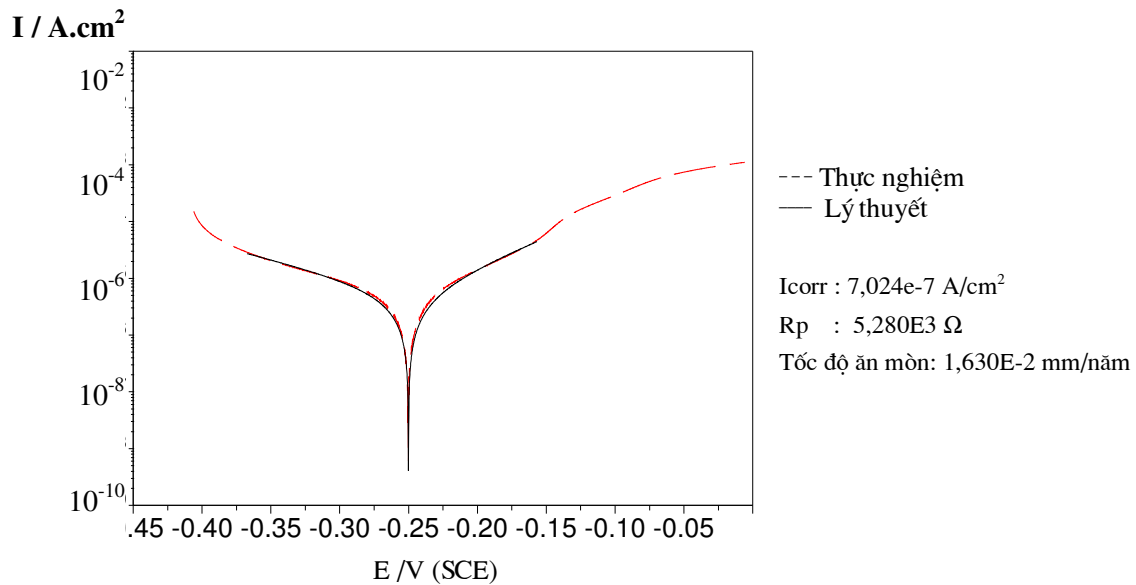
có điện trở màng gần như không thay đổi ( $R_m \sim 700\Omega$ ), tuy nhiên tần số đặc trưng cho bán cung này có giá trị tăng dần (trong khoảng 10 - 20Hz) và tăng mạnh sau 3 ngày ngâm mẫu (khoảng 100 — 200 Hz), điều này chứng tỏ điện dung màng có xu hướng giảm dần, màng thụ động có xu hướng càng ngày càng sít chặt. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với sự tăng dần điện trở chuyển điện tích trên bán cung thứ hai ở tần số thấp. Bề mặt kim loại đạt đến trạng thái ổn định sau 6 ngày ngâm mẫu, tương ứng với điện trở chuyển điện tích khoảng 25 k $\Omega$ .cm<sup>2</sup>.

Tốc độ ăn mòn của hợp kim đồng trong dung dịch NaCl 3% cũng được xác định nhờ phương pháp đường cong phân cực (hình 2).

Đường cong phân cực cho phép xác định điện thế ăn mòn của hợp kim đồng trong dung dịch NaCl 3% là -0,25 V/SCE. Giá trị  $R_p$  thu được (vài k $\Omega$ ) tương đối phù hợp với kết quả đo tổng trở tại thời điểm đầu ngâm mẫu (hình 1) và giá trị tốc độ ăn mòn của hợp kim đồng trong NaCl cũng phù hợp với các kết quả thử nghiệm đã được công bố trên thế giới. Để nâng cao độ bền chống ăn mòn cho hợp kim đồng trong môi trường xâm thực, lớp phủ hữu cơ trên cơ sở epoxy chứa và không chứa polyme dẫn điện được tạo trên nền đồng thau và thử nghiệm đánh giá khả năng bảo vệ của lớp phủ này trong dung dịch NaCl 3% bằng phương pháp điện hóa.



Hình 1: Giản đồ tổng trở của hợp kim đồng trong dung dịch NaCl 3%



Hình 2: Đường cong phân cực dạng Tafel của hợp kim đồng trong NaCl

## 2. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ hữu cơ chứa polyme dẫn điện

### a) Độ bám dính của lớp phủ hữu cơ

Kết quả đo bám dính được biểu diễn trên bảng 1 cho thấy: Đối với lớp phủ E828, sự có mặt của Ppy đã làm tăng đáng kể độ bám dính của lớp phủ từ 3B lên 5B. Trong trường hợp X75 có và không có Ppy, lớp phủ đều có khả năng

bám dính 100% tương ứng với độ bám dính 5B, cao hơn so với lớp phủ E828 không có Ppy.

### b) Xác định độ ngấm nước của lớp phủ hữu cơ

Sự biến thiên độ ngấm nước theo thời gian (hình 3) được xác định theo công thức của Brasher và Kingsbuty [7] thông qua sự biến thiên điện dung của lớp phủ trong dung dịch NaCl 3%.

Bảng 1: Độ bám dính của lớp phủ E828 và X75 có và không có polypyrrol

Mẫu sơn	Diện tích bong tróc xung quanh vết cắt	Độ bám dính
E828	7-8%, bong tróc dọc theo vết cắt	3B
E828 + Ppy	0%, không bị bong tróc	5B
X75	0%, không bị bong tróc	5B
X75 + Ppy	0%, không bị bong tróc	5B

Nhìn chung, sự biến thiên độ ngấm nước của các lớp phủ tăng dần theo thời gian. Sau khoảng 10000 giây, độ ngấm nước đạt giá trị vài phần trăm thể tích và vẫn chưa đạt đến trạng thái bão hòa. Sự có mặt của polyme dẫn trong cả hai loại epoxy đều cho lớp phủ có cấu trúc chặt chẽ, do đó làm giảm độ ngấm nước so với lớp phủ

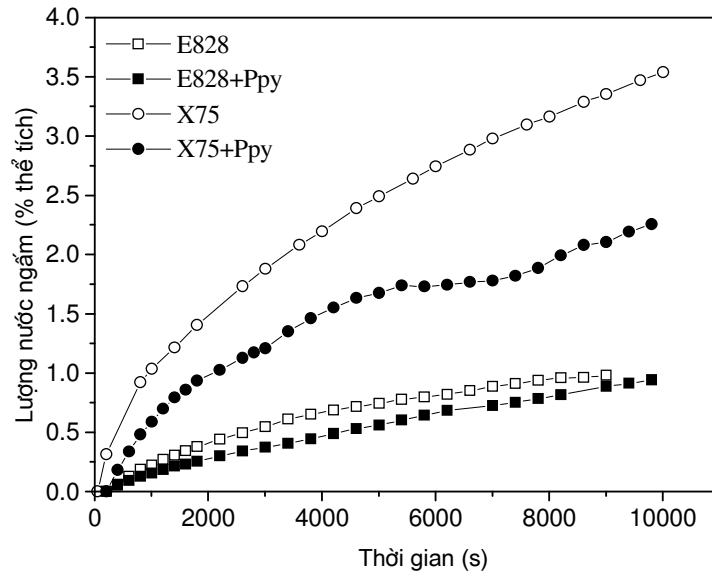
epoxy tương ứng có cùng chiều dày. Lớp phủ epoxy trên cơ sở E828 có độ ngấm nước nhỏ hơn nhiều so với lớp phủ X75.

### c) Tổng trở điện hóa

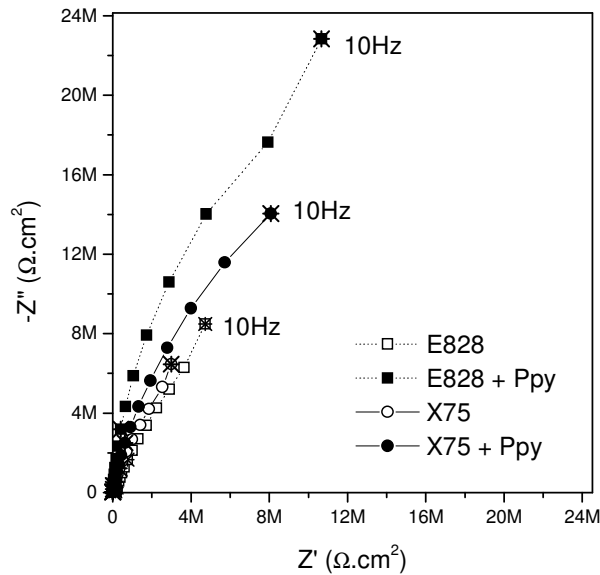
Quá trình bảo vệ hợp kim đồng bằng lớp phủ hữu cơ được nghiên cứu bằng phương pháp tổng

trở điện hóa. Giản đồ Nyquist của các lớp phủ epoxy có và không chứa polyme dẫn sau 38

ngày thử nghiệm trong dung dịch NaCl 3% được biểu diễn trên hình 4.



Hình 3: Độ ngấm nước của các lớp phủ hữu cơ trong dung dịch NaCl 3%



Hình 4: Giản đồ Nyquist của lớp phủ E828 và X75 có và không có Ppy sau 38 ngày ngấm mẫu

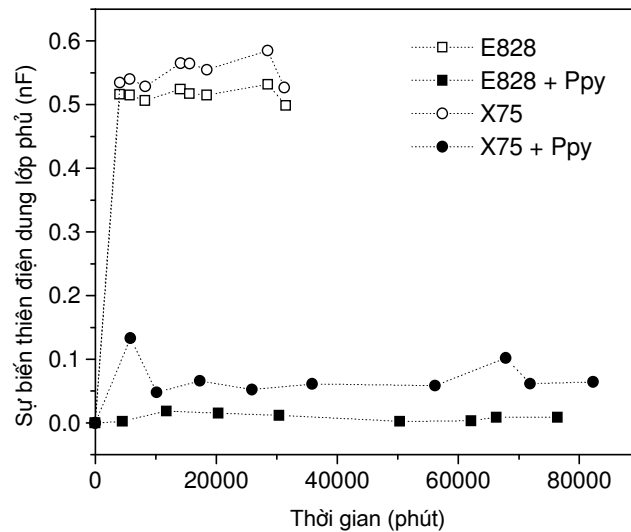
Sau 38 ngày thử nghiệm, các lớp phủ epoxy đều chưa ngấm nước hoàn toàn, tổng trở điện hóa chỉ đo được ở tần số cao bao gồm một

đường gần như thẳng đứng mang đặc tính của điện dung thuần, chứng tỏ khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao của các lớp phủ epoxy. Tại

cùng một tần số, sự có mặt của Ppy đã làm tăng tổng trở của hệ, màng E828 chứa Ppy cho giá trị tổng trở lớn hơn cả.

Để đánh giá và so sánh độ suy giảm của các

lớp phủ epoxy có và không có polyme dẫn, điện dung của lớp phủ được xác định thông qua giá trị tổng trở ở tần số cao (10 kHz). Hình 5 biểu diễn sự suy giảm điện dung của lớp phủ theo thời gian ngâm mẫu trong dung dịch NaCl 3%.



Hình 5: Sự biến thiên điện dung màng theo thời gian của các lớp phủ E828 và X75 có và không có Ppy

Đối với các mẫu epoxy E828 và X75 không chứa Ppy, điện dung tăng mạnh tại thời điểm đầu thử nghiệm, chứng tỏ có sự suy giảm rất mạnh khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ. Sau đó lớp phủ đạt trạng thái ổn định, điện dung tăng chậm hơn nhiều. Trong khi đó, điện dung của lớp phủ epoxy chứa Ppy khác có xu hướng tăng rất nhẹ (gần như không đổi) khẳng định tính ổn định cao, màng sét chặt cho phép dự đoán khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao hơn so với lớp phủ epoxy tương ứng nhưng vắng mặt polyme dẫn. Sự biến thiên điện dung của lớp phủ E828 trong cả hai trường hợp có và không có Ppy đều nhỏ hơn so với lớp phủ X75 tương ứng, cho phép dự đoán khả năng bảo vệ cao hơn. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả đo độ ngấm nước của lớp phủ.

#### IV - KẾT LUẬN

Trong dung dịch NaCl 3%, trên bề mặt đồng

thau hình thành một lớp oxit mỏng, ổn định và sét chặt, tương ứng với điện trở màng khoảng vài trăm  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , hạn chế quá trình ăn mòn đồng xảy ra. Dòng ăn mòn được tính nhờ phương trình Tafel tương đối nhỏ  $7e^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Bằng phương pháp tổng trở điện hóa đã chỉ ra rằng: Khi sử dụng các lớp phủ epoxy E828 và X75 chứa và không chứa Ppy đã làm tăng đáng kể khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho đồng. Sau hơn một tháng thử nghiệm, các lớp phủ vẫn mang đặc tính điện dung thuần. Sự có mặt của Ppy đã làm tăng khả năng bám dính và giảm độ ngấm nước của lớp phủ, giúp cho lớp phủ ổn định hơn thể hiện ở giá trị điện dung màng ít biến đổi theo thời gian, do đó làm tăng khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy. Lớp phủ trên cơ sở epoxy E828 cho khả năng bảo vệ đồng cao hơn epoxy X75.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

2. Gy. Vastag, E. Szöcs, A. Shaban and E.

- Kálmán. *Pure Appl. Chem.*, 73(12), 1861 - 1869 (2001).
3. A. Dafali, B.Hammouti, A.Aouniti, R.Mokhlisse, S.Kertit, K.Elkacemi, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 25(6), 437 - 446 (2000).
  4. H. Tavakoli, T. Shahrabi, M. G. Hosseini, *Materials Chemistry and Physics*, 109 (2-3), 281 - 286 (2008).
  5. T. Tüken, G. Arslan, B.Yazıcı, M. Erbil. *Progress in Organic Coatings* 49(2), 153-159 (2004).
  6. A.Guenbour, A.Kacemi, A.Benbachir, *Progress in Organic Coatings* 39(2-4), 151-155 (2000).
  7. A. Tuncay Özyılmaz, N. Colak, M.K. Sangün, M. Erbil, B. Yazıcı, *Progress in Organic Coatings*, 54(1-4), 353 - 359 (2005).
  8. D. M. Brasher, A. H. Kingsbury. *J. Appl. Chem.*, 4, 62 (1954).