

KHẢO SÁT KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN THÉP CT3 CỦA MỘT SỐ HỖN HỢP ỨC CHẾ THÂN THIỆN VỚI MÔI TRƯỜNG TRONG MÀNG SƠN HỮU CƠ

Đến Tòa soạn 14-10-2008

ĐÀO QUANG LIÊM, NGUYỄN VĂN TAM, BÙI QUANG TUẤN
LẠI THỊ HOAN, PHẠM TIẾN LÂM, KHUẤT QUANG SƠN

Bộ môn Hóa - Trường Đại học Giao thông Vận tải

ABSTRACT

Organic coatings can not completely separate metal substrates from aggressive medium, so the present of inhibitors in organic coatings plays an important role for inhibitive ability of these coatings. Some traditional inhibitors, such as $ZnCrO_4$, PbO_2 ..., have been used for along time, but these inhibitors are toxic. Therefore, finding new environmental-friendly inhibitors has been attracted many researches. In this work, we would like to present some result about properties of calcium phosphate molybdate (CPM), mixture of zinc molybdate and calcium phosphate (ZMCP) in epoxy coating on CT3 steel. Inhibitive properties of these inhibitive systems are investigated by electrochemical methods: monitoring open circuit potential and electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical polarization curves. Influence of these mixtures on mechanical properties of this coating system is also investigated. The results show that these inhibitive systems have good anticorrosive ability and they do not change the mechanic properties of epoxy and alkyd coatings.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Sơn phủ là một phương pháp bảo vệ chống ăn mòn kim loại rất hiệu quả, để nâng cao khả năng bảo vệ của các màng sơn sự cố mặt của các ỨC CHẾ rất quan trọng. Đã từ lâu người ta sử dụng các hợp chất crômat làm chất ỨC CHẾ trong màng sơn rất có hiệu quả. Song các hợp chất crômat có tính chất độc hại ảnh hưởng đến môi trường sống, vì vậy việc tìm ra các chất ỨC CHẾ không độc hại để thay thế cho các hợp chất độc hại là một việc rất có ý nghĩa và được nhiều nhà khoa học quan tâm.

Những kết quả nghiên cứu gần đây cho thấy một số hỗn hợp muối trên nền anion phosphate và molybdate có khả năng ỨC CHẾ ăn mòn kim loại cao và có thể thay thế các chất ỨC CHẾ truyền thống độc hại [1 - 4].

Trong bài này chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu khả năng ỨC CHẾ ăn mòn của hệ calcium phosphate molybdate (CPM) và hệ zinc molybdate và calcium phosphate (ZMCP) trong màng epoxy. Khả năng nâng cao độ bền chống ăn mòn của các hệ ỨC CHẾ này được khảo sát bằng phương pháp tổng trở điện hóa, đường cong phân cực và theo dõi thế mạch hở theo thời gian. Các phép thử tính chất cơ lí của các hệ sơn trên.

II - THỰC NGHIỆM

Trong quá trình thực nghiệm chúng tôi sử dụng các hoá chất tinh khiết: $Zn_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, $ZnMoO_4$ và $CaMoO_4$. Các dung dịch được pha chế bằng nước cất.

1. Đánh giá khả năng ức chế của các hỗn hợp trên

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép CT3 trong môi trường NaCl 0,5 M được đánh giá bằng phép đo trong dung dịch NaCl 0,5 M không có mặt và có mặt hỗn hợp muối bão hòa nêu trên. Các dung dịch nước bão hòa các muối trên được điều chế bằng cách: cho một lượng dư các muối vào dung dịch NaCl 0,5M khuấy trong 4h, lọc lấy dung dịch.

*) Bình đo điện hóa gồm 3 điện cực:

- Điện cực làm việc (WE) - là thép CT3 có diện tích bề mặt $0,79 \text{ cm}^2$, xung quanh được bọc epoxy, được mài bóng, khử mỡ và tẩy gỉ. Vật liệu làm điện cực thép CT3 có thành phần: Fe (99,406%), C (0,150%) S (0,037%), Mn (0,420%) và Si ở dạng vết.

- Điện cực đối (CE) là lưới Pt.

- Điện cực so sánh (RE) là Ag/AgCl/KCl 3M.

2. Đánh giá tác động của các hỗn hợp ức chế trên trong màng sơn epoxy

Các mẫu sơn epoxy có mặt và không có mặt các hỗn hợp ức chế trên được chế tạo tại Phòng thí nghiệm Vật liệu, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Trung tâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Các mẫu sơn được phủ trên nền thép CT3 với chiều dày $90 \pm 3 \mu\text{m}$. Mẫu sơn được gắn ống PVC đường kính 60 mm, chứa dung dịch NaCl 0,5 M.

Các phép đo điện hóa được thực hiện tại Phòng thí nghiệm Hóa trường Đại học Giao thông Vận tải trên thiết bị đo điện hoá đa năng PGS AUTOLAB 30 kết nối máy tính.

3. Đánh giá tính chất cơ lí của các màng sơn

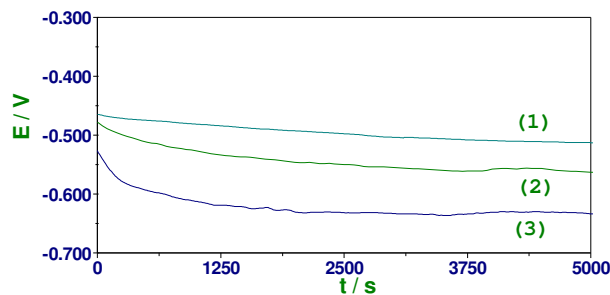
Độ bám dính, độ bền uốn, độ cứng, độ bóng... được đánh giá theo các TCVN tại Phòng thí nghiệm Vật liệu, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Trung tâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 của hỗn hợp CPM và ZMCP trong môi trường NaCl

a) *Thế mạch hở của điện cực thép CT3 trong các dung dịch nghiên cứu*

Đo phân cực thế tĩnh (potentiostatic) của điện cực thép CT3 trong các dung dịch nghiên cứu cho thấy sự biến đổi thế mạch hở của thép CT3 trong các dung dịch trên theo thời gian, (hình 1).



Hình 1: Sự biến đổi thế mạch hở theo thời gian của điện cực thép CT3

Kết quả hình 1 cho thấy, hỗn hợp ức chế CMP và ZPCM làm tăng thế mạch hở của thép CT3 – nghĩa là có khả năng làm dịch thế điện cực từ vùng hoạt động sang vùng thụ động và ức chế quá trình ăn mòn thép CT3 trong môi trường NaCl 0,5 M.

b) *Khả năng ức chế của các hỗn hợp CMP và ZPCM*

Đo phân cực tuyến tính điện cực thép CT3 trong dung dịch NaCl 0,5 M có mặt và không có mặt các hỗn hợp chất ức chế trên có thể xác định được mật độ dòng ăn mòn và thế ăn mòn, từ đó đánh giá được hiệu quả bảo vệ của các hỗn hợp trên theo công thức (1). Các kết quả được tóm tắt trong bảng 1.

$$Z = \frac{i_o - i}{i_o} \cdot 100\% \quad (1)$$

i là mật độ dòng ăn mòn thép CT3 trong dung dịch NaCl có mặt các muối nghiên cứu.

i_o là mật độ dòng ăn mòn thép CT3 trong dung dịch NaCl không có mặt các muối nghiên cứu.

Bảng 1 và hình 2 cho thấy khi có mặt các hỗn hợp ức chế, thế ăn mòn dịch về giá trị dương hơn và mật độ dòng ăn mòn giảm mạnh, chứng tỏ hiệu quả bảo điện cực thép CT3 trong dung dịch NaCl 0,5M. Hỗn hợp ZPCM có hiệu quả bảo vệ cao hơn hỗn hợp CMP.

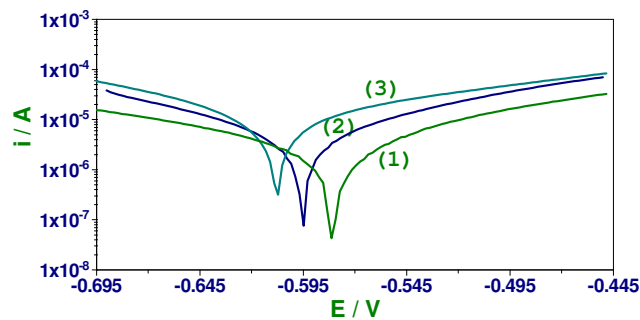
2. Khả năng ức chế của hỗn hợp CMP và ZPCM trong màng epoxy

Khả năng ức chế ăn mòn của các hỗn hợp ức

chế này trong màng epoxy cũng được đánh giá bằng phương pháp tổng trở điện hóa. Các hỗn hợp ức chế này được đưa vào màng epoxy dưới dạng một chất độn. Sau khi được gia công trên nền thép CT3 chúng tôi theo dõi thế mạch hở của các mẫu sơn được ngâm trong dung dịch NaCl 0,5 M theo chu kỳ 7 ngày.

Bảng 1: Mật độ dòng ăn mòn của điện cực thép CT3 trong các dung dịch làm việc

Dung dịch	$I_{am} \cdot 10^{-6}, A \cdot cm^{-2}$	E_{am}, mV	Z, %
NaCl	9,78	-620	
ZPCM	1,74	-580	82,2
CMP	2,72	-590	72,2



(1) dung dịch bão hòa ZPCM
(2) dung dịch bão hòa CMP
(3) dung dịch NaCl 0,5 M

Hình 2: Đường cong phân cực của điện cực thép CT3

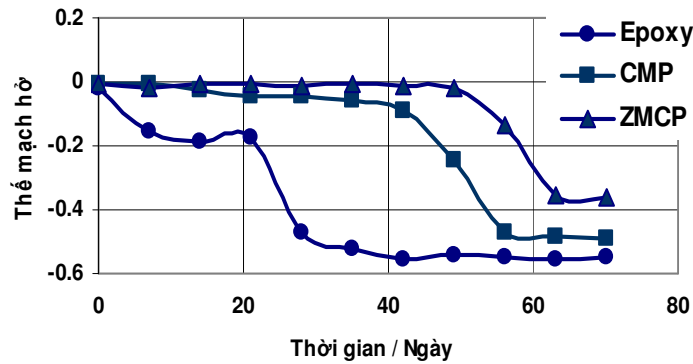
Kết quả hình 3 cho thấy khi có mặt các hỗn hợp chất ức chế, thế mạch hở của hệ thép CT3 trong các màng sơn tương đối dương hơn khi không có mặt chất ức chế. Hơn nữa khi có mặt các hỗn hợp ức chế này thì thế mạch hở lâu bị sụt giảm hơn khi không có mặt chất ức chế. Kết quả cũng cho thấy các hỗn hợp ức chế trên có tác dụng nâng cao khả năng chống ăn mòn thép CT3 của màng epoxy.

Tương tự, sự biến đổi tổng trở tại 0,1 Hz của các hệ sơn được trình bày ở hình 4 cho thấy tổng trở của màng epoxy khi có mặt các hỗn hợp ức chế cao hơn đáng kể so với màng không có thêm hỗn hợp ức chế. Hơn nữa khi không có mặt các hỗn hợp ức chế tổng trở của màng sơn

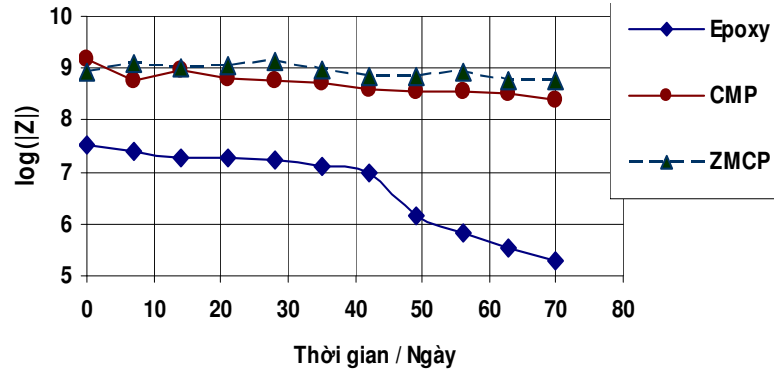
giảm nhanh theo thời gian. Kết quả này cho thấy hỗn hợp CMP và ZMPC có khả năng nâng cao khả năng chống ăn mòn thép CT3 trong môi trường NaCl khá tốt.

3. Ảnh hưởng của hỗn hợp ức chế đến tính chất cơ lí của màng epoxy

Trong thực tế sử dụng, các tính chất cơ lí của màng sơn đóng vai trò rất quan trọng. Vì vậy việc đánh giá tác động của các hỗn hợp ức chế này đối với tính chất cơ lí của màng sơn là rất quan trọng. Các tính chất cơ lí của màng epoxy có mặt và không có mặt các hỗn hợp ức chế được trình bày trong bảng 2.



Hình 3: Sự biến đổi thế mạch hồ theo thời gian của các hệ sơn



Hình 4: Sự biến đổi tổng trở tại 0,1 Hz của các màng sơn

Bảng 2: Tính chất cơ lí của màng epoxy có mặt và không có mặt hỗn hợp ức chế

Chỉ tiêu	Epoxy	CMP	ZMCP	Tiêu chuẩn
Độ bám dính	điểm 1	điểm 1	điểm 1	TCVN 2097–1993
Độ bền uốn	1 mm	1 mm	1 mm	TCVN 2099–1993
Độ bền va đập	50kG.cm	50kG.cm	50kG.cm	TCVN 2100–1993
Độ cứng màng sơn	0,27	0,24	0,22	TCVN 2098–1993
Độ bóng màng sơn	57%	60%	60%	TCVN 2101–1993

Kết quả ở bảng 2 cho thấy các hỗn hợp chất ức chế đưa vào màng epoxy không ảnh hưởng đáng kể đến tính chất cơ lí của màng epoxy. Vì vậy có thể đưa các hỗn hợp chất ức chế này vào màng epoxy nhằm nâng cao độ bền chống ăn mòn của nó mà không làm ảnh hưởng đến tính chất cơ lí.

IV - KẾT LUẬN

1. Hỗn hợp CMP và ZMCP có khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 trong dung dịch NaCl 0,5 M khá tốt.

2. Hỗn hợp CMP và ZMCP có khả năng nâng cao độ bền chống ăn mòn thép CT3 của

màng sơn epoxy trong dung dịch NaCl 0,5 M. Hỗn hợp CMP và ZMCP không làm thay đổi nhiều tính chất cơ lí của màng epoxy.

3. Các hỗn hợp ức chế trên có thể thay thế các chất ức chế độc hại như Cr, Pb... sẽ đem lại những lợi ích về kinh tế trong công nghiệp và dân dụng, từ đó có thể xây dựng qui trình sản xuất sơn chống gỉ thân thiện với môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. I. M. Zin', L. M. Bilyi, I. P. Gnyp, M. B. Ratushna. *Materials Science*, Vol. 40 (5), 605 - 610 (2004).
2. V. I. Pokhmurs'kyi, I. M. Zin', S. B. Lyon. *Materials science*, Vol. 40 (3), 383 - 389 (2004).
3. V. I. Pokhmurs'kyi, I. M. Zin', S. B. Lyon, M. C. Simmonds. *Corrosion engineering, science and technology*, Vol. 39(2) 167 - 173 (2004).
4. Adriana O. S. Leitea, Walney S. Araysjoa, Isabel C.P. Margarit, Adriana N. Correiaa, Pedro de Lima-Neto. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 16 (4), 756 - 762 (2005).