

COMPOZIT EPOXY/Ppy- γ -Fe₂O₃ BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN KIM LOẠI

Đến Tòa soạn 18-5-2006

NGUYỄN THỊ LÊ HIỀN¹, TRỊNH ANH TRÚC¹, VŨ KẾ OÁNH¹, NGUYỄN ĐĂNG ĐỨC²

¹Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện KH&CN Việt Nam

²Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

The three particles of γ -Fe₂O₃, Ppy and Ppy-oxid with very small sizes obtained by chemical synthesis are incorporated in epoxy to form protective composite films on Ct3 steel. The result of corrosion test show that these composite films can protect metal much better than epoxy films in the same thickness. The γ -Fe₂O₃ oxide has a possibility of adherence improvement of the films. Ppy can self-heal by supply of its positive charge at corrosion metal positions to maintain the metal in its passive state. So the presence of both γ -Fe₂O₃ oxide and Ppy in epoxy films give the best protective result.

I - MỞ ĐẦU

Polyme dẫn điện được biết đến như một lớp phủ anốt, có khả năng giữ cho kim loại ở trạng thái thụ động. Các nghiên cứu gần đây của Viện Kỹ thuật Nhiệt đới đã chỉ ra rằng màng Ppy và nano-compozit Ppy/oxit đã được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa, có độ dẫn điện cao và khả năng bảo vệ kim loại tốt trong môi trường chứa ion clorua, có khả năng sử dụng làm các lớp phủ lót thay thế cho các lớp cromat trong hệ sơn phủ, giảm thiểu ô nhiễm môi trường [1, 2]. Với mong muốn mở rộng phạm vi sử dụng, Ppy và các nano-compozit trên cơ sở Ppy và oxit γ -Fe₂O₃ đã được tổng hợp bằng phương pháp hóa học, phối trộn với epoxy và phủ trên bề mặt kim loại. Bài báo này trình bày các kết quả bảo vệ chống ăn mòn kim loại đạt được trên hệ lớp phủ composit epoxy/polyme dẫn điện Ppy tổng hợp bằng phương pháp hóa học có và không có mặt γ -Fe₂O₃.

II - THỰC NGHIỆM

Oxit γ -Fe₂O₃, Ppy và Ppy/ γ -Fe₂O₃ lần lượt được tổng hợp bởi phương pháp hóa học, phối trộn với epoxy và được phun trên bề mặt thép Ct3, kích thước 10×15 (cm×cm). Trước khi phun phủ, các mẫu thép được tẩy dầu mỡ, rửa sạch và lau khô, sau đó đánh bóng cơ học trên máy mài đến độ mịn 600.

Để so sánh và đánh giá hiệu quả bảo vệ của lớp phủ, chúng tôi tiến hành nghiên cứu 4 xeri mẫu:

- Epoxy (mẫu trắng): màng sơn gồm epoxy và đóng rắn.

- Epoxy/oxit: màng sơn gồm epoxy, đóng rắn và 3% oxit γ -Fe₂O₃.

- Epoxy/Ppy: màng sơn gồm epoxy, đóng rắn và 3% Ppy.

- Epoxy/Ppy-oxit: màng sơn gồm có epoxy, đóng rắn và 3% Ppy/ γ -Fe₂O₃.

Phân tích cấu trúc và thành phần oxit và polime dẫn được thực hiện trên kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) 200 kV Joel, có khả năng chụp ảnh nhiễu xạ tia X và thiết bị này được

ghép nối với thiết bị phân tích phổ tán xạ tia X theo năng lượng (EDX) tại phòng thí nghiệm Bề mặt và Hệ thống điện hoá, Đại học Paris 6, Pháp.

Khả năng bám dính giữa lớp phủ với kim loại nền được đánh giá nhờ thiết bị Adhesion Tester Mode 525 (Erichsen). Thử nghiệm ăn mòn được tiến hành tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới trong tủ mù muối theo tiêu chuẩn ASTM B117 Salt Spray và đo tổng trở điện hóa được tiến hành trên thiết bị Autolab (Hà Lan), trong tế bào điện hóa hệ ba điện cực với điện cực làm việc là mẫu sơn cần nghiên cứu có diện tích làm việc 25,5 cm², điện cực đối là lưới platin có diện tích

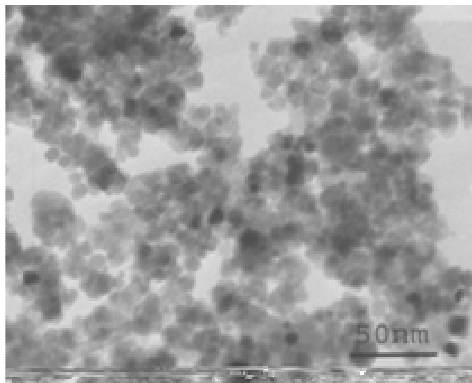
bề mặt lớn hơn nhiều so với điện cực làm việc và điện cực so sánh là calomen bão hoà KCl.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

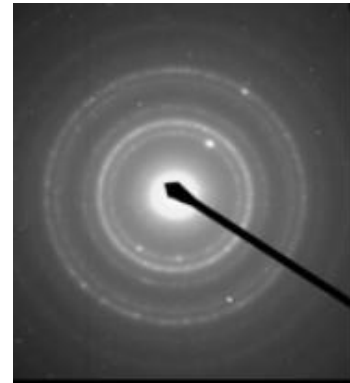
1. Chuẩn bị mẫu

a) Tổng hợp Ppy và Ppy/ γ -Fe₂O₃ bằng phương pháp hóa học

Oxit γ -Fe₂O₃ sử dụng trong nghiên cứu này là sản phẩm được tổng hợp trong phòng thí nghiệm bằng phương pháp kết tủa hóa học [3], có cấu trúc hạt hình cầu, kích thước trung bình khoảng 15 nm như mô tả trên hình 1.



a. Ảnh TEM

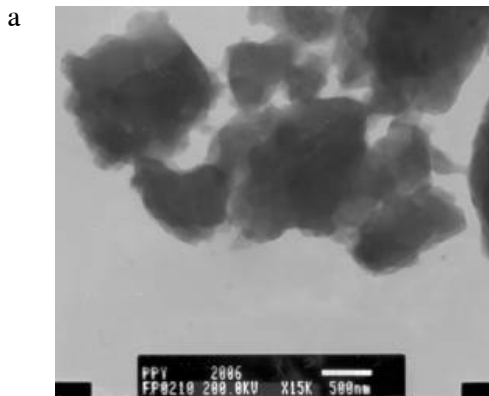


b. Ảnh nhiễu xạ điện tử

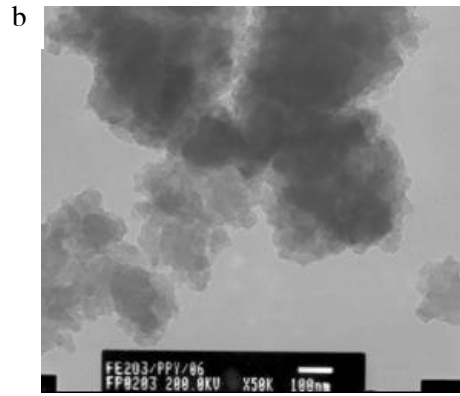
Hình 1: Hình thái học của oxit γ -Fe₂O₃

Ppy và nano Ppy/ γ -Fe₂O₃ được tổng hợp bằng phương pháp hóa học trong dung dịch chứa pyrol monome và chất pha tạp benzododecylsulfonat (BDS) có và không có

nano γ -Fe₂O₃ với tác nhân oxy hóa (NH₄)₂S₂O₈. Các polyme dẫn thu được dưới dạng bột mịn, màu đen được rửa nhiều lần bằng nước cất và tách khỏi dung dịch nhờ quay ly tâm.



a



b

Hình 2: Ảnh TEM của (a) Ppy và (b) Ppy/ γ -Fe₂O₃

Hình thái học của polyme sau tổng hợp được mô tả trên hình 2. Khi vắng mặt oxit, các hạt Ppy hình thành có hình dạng không nhất định và có kích thước cỡ μm như được chỉ ra trên ảnh TEM (hình 2a). Trong dung dịch có mặt nano $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Ppy hình thành bao xung quanh các hạt nano-oxit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hình cầu tạo các hạt composit kích thước nhỏ cỡ vài chục nano mét (hình 2b), nhỏ hơn nhiều so với trường hợp Ppy vắng mặt oxit.

Các kết quả nghiên cứu thành phần nhờ phổ tán xạ năng lượng tia X đã chỉ ra sự có mặt của Fe trong mẫu Ppy/oxit, một lần nữa khẳng định sự tham gia của Fe_2O_3 trong thành phần của polyme. Trong cả hai trường hợp mẫu Ppy có và không có oxit đều xuất hiện pic đặc trưng của S cho phép chỉ ra sự pha tạp của anion BDS trong polyme.

b) *Màng composit trên cơ sở epoxy và polyme dẫn*

Các polyme dẫn thu được được phân tán đồng nhất trong epoxy và tạo màng trên bề mặt thép bằng phương pháp phun phủ. Các kết quả thu được được so sánh với kết quả mẫu trắng và mẫu composit epoxy/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ trong cùng điều kiện tạo màng với cùng chiều dày $20\ \mu\text{m}$.

2. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn

a) *Thử nghiệm bám dính*

Khả năng bám dính của lớp phủ được xác định bằng cách dán các nẹp thép trên bề mặt lớp phủ và kéo cho đến khi các nẹp thép tách rời khỏi bề mặt kim loại. Lực kéo và diện tích vùng lớp phủ bị bong tróc (bảng 1) cho phép đánh giá độ bám dính của lớp phủ.

Các kết quả thử nghiệm bám dính đã chỉ ra việc cho oxit sắt vào trong thành phần của epoxy đã tăng đáng kể độ bám dính của lớp phủ so với màng epoxy vắng mặt oxit, với lực kéo $5\ \text{N/mm}^2$, toàn bộ bề mặt lớp phủ hoàn toàn không bị bong tróc. Trong khi đó ảnh hưởng của Ppy dẫn đến khả năng bám dính của lớp phủ chưa thật rõ ràng: Với một lực kéo $3\ \text{N/mm}^2$ đã cho phép kéo các nẹp thép ra khỏi bề mặt mẫu thử nghiệm nhưng diện tích vùng lớp phủ bị bong tróc lại nhỏ hơn nhiều so với màng epoxy vắng

mặt Ppy.

Bảng 1: Kết quả thử nghiệm bám dính trên thiết bị Adhesion Tester mode 525

Màng sơn phủ	Lực kéo, N/mm^2	Diện tích bong tróc, %
Epoxy	3,7	40
Epoxy/oxit	5	0
Epoxy/Ppy	3	10
Epoxy/Ppy-oxit	4	10

b) *Thử nghiệm mù muối*

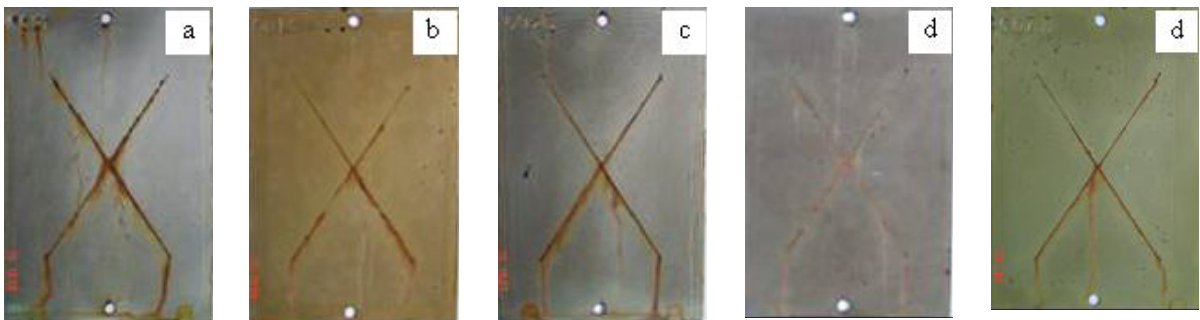
Để giảm thời gian thử nghiệm, cũng như nghiên cứu độ bám dính và khả năng tự sửa chữa của các màng polyme tạo thành, các mẫu sơn sau khi đóng rắn hoàn toàn được rạch theo đường chéo đến sát bề mặt kim loại và sau đó thử nghiệm ăn mòn trong tủ mù muối. Bề mặt mẫu theo thời gian thử nghiệm được mô tả như trên hình 4. Trong điều kiện thử nghiệm mù muối NaCl 5%, tại các vết rạch không có lớp sơn phủ bảo vệ, kim loại bị ăn mòn mạnh. Khi màng sơn bám dính không tốt, quá trình khuếch tán ion Cl^- dưới lớp phủ xung quanh vết rạch diễn ra nhanh, màng sơn bị bong tróc thể hiện bởi vùng ăn mòn kim loại sâu và rộng xung quanh vết rạch. Do đó, quan sát vị trí xung quanh các vết rạch, cũng như các điểm ăn mòn trên toàn bộ bề mặt mẫu thử nghiệm theo thời gian cho phép chúng ta đánh giá độ bám dính và khả năng bảo vệ của lớp phủ.

Quan sát tại vị trí các vết rạch, các mẫu sơn đều có hiện tượng ăn mòn. Tuy nhiên mức độ ăn mòn của các mẫu theo thời gian rất khác nhau. Sau 1 tuần thử nghiệm mù muối, các mẫu sơn epoxy đã có hiện tượng ăn mòn sâu và rộng xung quanh các vết rạch, các vết gỉ vàng xuất hiện, dấu hiệu của các sản phẩm ăn mòn sắt tồn tại dưới dạng hydrat hidroxit. Sau 2 tuần thử nghiệm, diện tích ăn mòn xung quanh vết rạch đã phát triển tương đối rộng và sâu. Sau 5 tuần thử nghiệm, các điểm gỉ sâu và rộng xuất hiện gần như trên toàn bộ bề mặt mẫu. Trong khi đó, các mẫu composit có mặt oxit, cũng như Ppy và Ppy/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cho các kết quả khả quan hơn nhiều. Xung quanh vết rạch, các lớp sơn ít bị

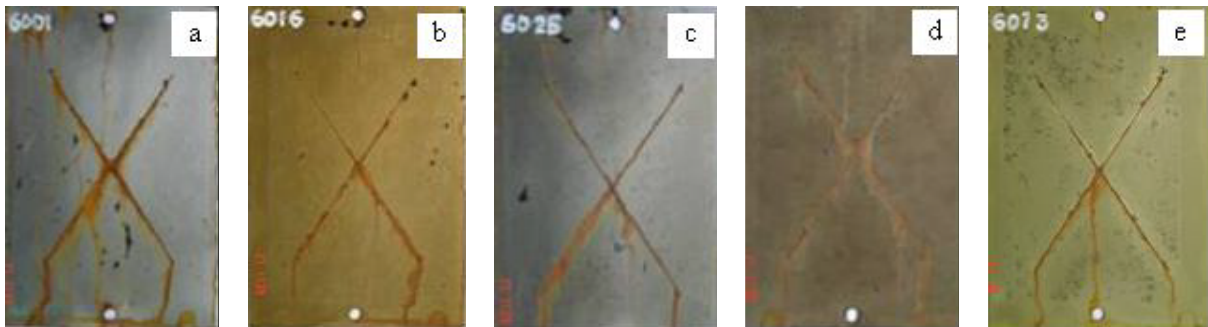
bong tróc, vùng kim loại bị ăn mòn phát triển chậm hơn, nhất là đối với các mẫu epoxy/oxit và epoxy/Ppy-oxit. Kết quả này cho phép khẳng định sự có mặt của oxit sắt trong epoxy có tác dụng cải thiện rõ rệt độ bám dính giữa màng sơn và bề mặt kim loại, do đó làm tăng khả năng bảo vệ chống ăn mòn của epoxy.

So sánh bề mặt mẫu epoxy/oxit và epoxy/Ppy-oxit với mẫu epoxy chứa 10% cromat cùng chiều dày (mẫu e), màng

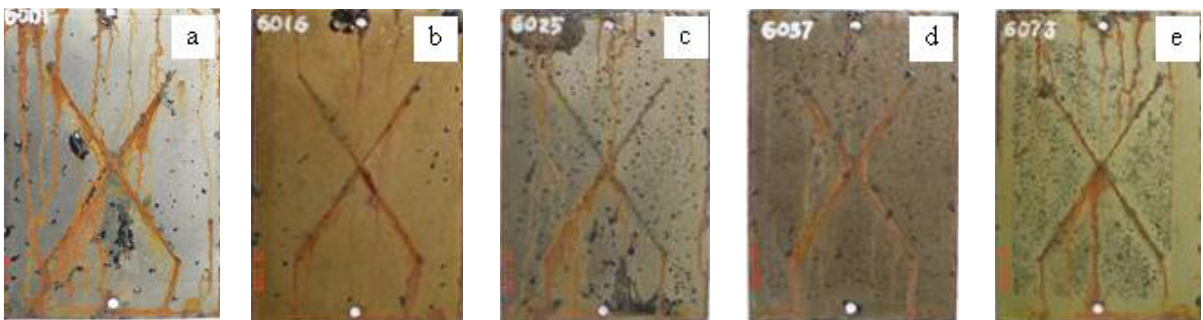
epoxy/oxit và epoxy/Ppy-oxit có vùng ăn mòn xung quanh vết rạch hẹp hơn và các điểm gỉ trên bề mặt mẫu cũng ít hơn, điều đó chứng tỏ khả năng bảo vệ kim loại của các lớp phủ này tốt hơn so với màng cromat. Kết quả này mở ra triển vọng ứng dụng các màng composit trên cơ sở epoxy và oxit sắt $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hoặc Ppy/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thay thế lớp phủ lót chứa cromat độc hại trong hệ sơn phủ mà vẫn đảm bảo được độ bám dính tốt và khả năng chống ăn mòn cao.



Sau 1 tuần thử nghiệm mù muối



Sau 2 tuần thử nghiệm mù muối

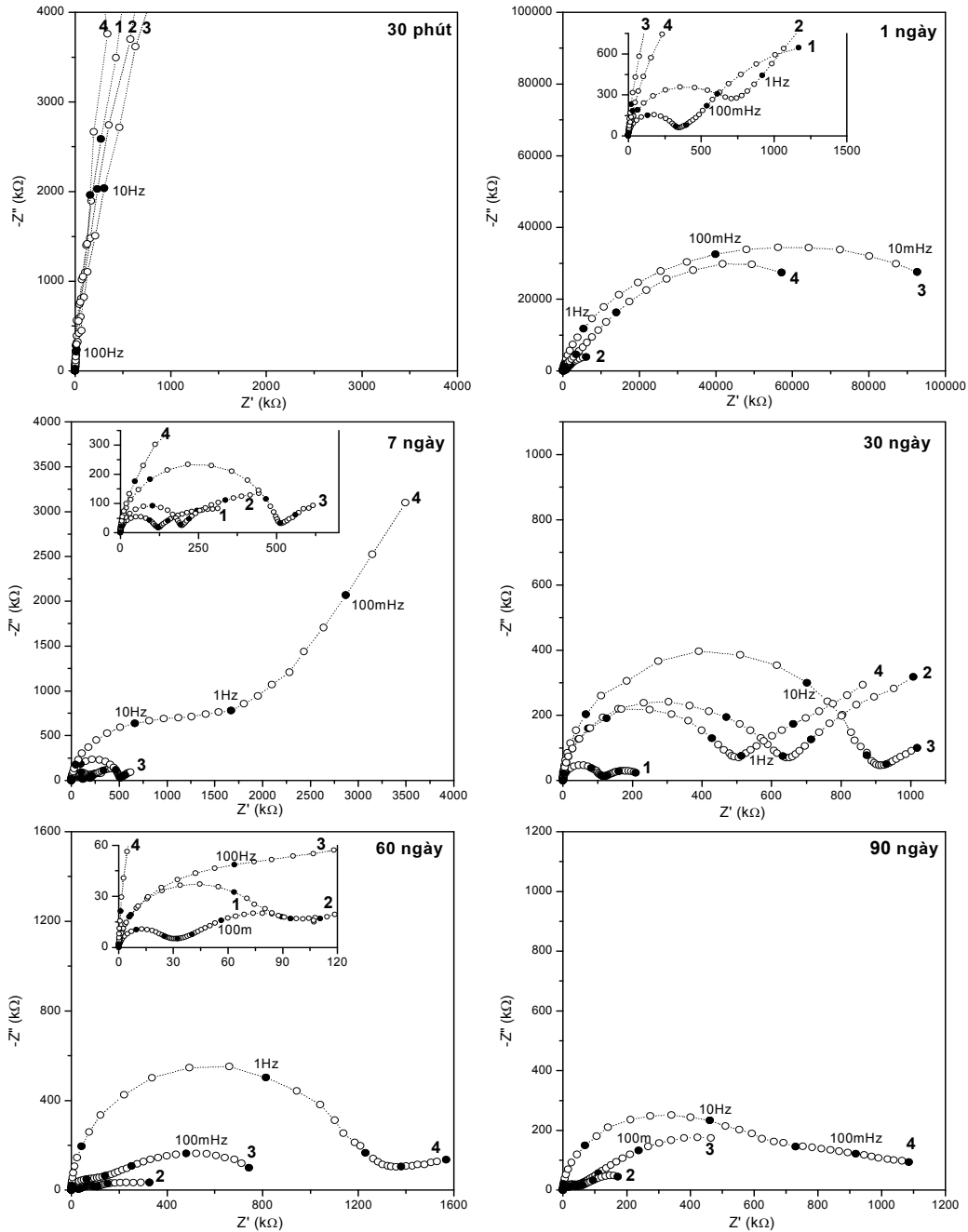


Sau 5 tuần thử nghiệm mù muối

Hình 4: Bề mặt mẫu sơn theo thời gian thử nghiệm mù muối
a. Epoxy; b. Epoxy/oxit; c. Epoxy/Ppy; d. Epoxy/Ppy-oxit; e. Epoxy/cromat

c) Tổng trở điện hóa

Để đánh giá chính xác hơn khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại bởi các màng sơn, chúng tôi đã sử dụng phương pháp tổng trở điện hóa. Phép đo tổng trở được thực hiện trong dung dịch NaCl 3%, tại điện thế mạch hở, trong khoảng tần số từ 100 kHz đến 10 mHz. Hình 5 giới thiệu sự biến đổi phổ tổng trở dạng Nyquist của các mẫu epoxy, epoxy/oxit, epoxy/Ppy và epoxy/Ppy-oxit theo thời gian ngâm mẫu.



Hình 5: Phổ tổng trở Nyquist của các mẫu sơn theo thời gian ngâm mẫu
 1. Epoxy 2. Epoxy/oxit 3. Epoxy/Ppy 4. Epoxy/Ppy-oxit

Nhìn chung, sự biến đổi tổng trở của các mẫu sơn theo thời gian có cùng một quy luật. Tại các thời điểm đầu tiên, khi dung dịch điện li chưa khuếch tán qua màng, hệ điện hóa chưa dẫn điện, phổ tổng trở có dạng gần như đường thẳng, chỉ được xác định ở tần số cao. Sơ đồ mạch tương đương trong trường hợp này chỉ bao gồm một điện trở dung dịch mắc nối tiếp với một tụ điện. Theo thời gian, khi dung dịch điện li khuếch tán qua màng, đường thẳng mang đặc tính điện dung có xu hướng chuyển dần thành một bán cung. Giới hạn phần thực của tổng trở ở tần số thấp tương ứng với điện trở của màng sơn trong dung dịch NaCl 3% và tại thời điểm nghiên cứu. Tiếp theo đó, dung dịch điện li khuếch tán đến bề mặt kim loại, ngoài bán cung tương ứng với tổng trở của màng sơn, tổng trở còn xuất hiện thêm bán cung thứ hai tương ứng với các quá trình ăn mòn xảy ra trên bề mặt kim loại.

Quan sát bề mặt các mẫu thử nghiệm, chỉ sau hai ngày ngâm mẫu, màng sơn epoxy đã xuất hiện các điểm gỉ đen trên bề mặt. Sau khoảng 1 tuần thử nghiệm, các điểm gỉ chuyển sang màu vàng đặc trưng của các sản phẩm ăn mòn của thép. Sau hai tháng thử nghiệm, tổng trở màng epoxy giảm chỉ còn vài chục k Ω , màng không còn khả năng bảo vệ kim loại nữa. Trong khi đó, khả năng bảo vệ kim loại của các lớp composit dường như tốt hơn nhiều. Kết quả thu được cho phép khẳng định việc đưa oxit sắt $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có tác dụng tăng đáng kể khả năng bám dính của màng sơn, bên cạnh đó Ppy lại có khả năng tự sửa chữa tại các vị trí kim loại bị ăn mòn nhờ việc cung cấp các điện tích dương của polyme và giữ cho kim loại ở trạng thái thụ động. Chính vì vậy, sau hơn hai tháng thử nghiệm mới chỉ xuất hiện các điểm gỉ đen, nhưng chưa xuất hiện sản phẩm ăn mòn của thép.

So sánh 4 loại sơn thử nghiệm tại cùng một thời gian ngâm mẫu, nhìn chung các giá trị tổng trở đặc trưng cho khả năng bảo vệ của màng tăng dần theo thứ tự: epoxy, epoxy/oxit, epoxy/Ppy và epoxy/Ppy-oxit. Sự kết hợp giữa Ppy-oxit và epoxy đã cho phép hình thành màng composit epoxy/Ppy-oxit vừa có độ bám dính

tốt lại có khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao. Sau 3 tháng ngâm mẫu trong NaCl 3%, màng sơn epoxy/Ppy-oxit vẫn có giá trị điện trở màng tương đối lớn (hơn 600 k Ω), chứng tỏ màng vẫn có khả năng tiếp tục bảo vệ chống ăn mòn cho kim loại.

IV - KẾT LUẬN

Các oxit sắt $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Ppy và Ppy/oxit có kích thước rất nhỏ được tổng hợp bằng phương pháp hóa học đã được đưa vào trong lớp phủ epoxy nhằm bảo vệ chống ăn mòn cho thép. Các kết quả thử nghiệm ăn mòn gia tốc trong tủ mù muối cũng như phương pháp tổng trở điện hóa đã chỉ ra rằng: Việc đưa một hàm lượng rất nhỏ oxit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Ppy và Ppy/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vào epoxy đã làm cải thiện khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ. Oxit sắt có tác dụng tăng đáng kể khả năng bám dính của màng sơn, bên cạnh đó Ppy lại có khả năng tự sửa chữa tại các vị trí kim loại bị ăn mòn nhờ việc cung cấp các điện tích dương của polyme và giữ cho kim loại ở trạng thái thụ động. Chính vì vậy, sự kết hợp giữa Ppy/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và epoxy đã cho phép hình thành màng composit epoxy/Ppy-oxit vừa có độ bám dính tốt lại có khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao, mở ra khả năng thay thế cho các lớp lót có chứa cromat độc hại, giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Thị Lê Hiền, Claude Deslouis. The Second International Workshop on Nanophysics and Nanotechnology (IWONN'04), 22-23 October 2004, Hanoi, Vietnam, P. 241 - 244.
2. Ninh Thị Tuyết. Luận văn Thạc sỹ, Đại học Sư phạm Hà Nội (2005).
3. Nguyễn Thị Lê Hiền, Đinh Thị Mai Thanh. Tạp chí Hóa học, T. 44, số 6, Tr. 697 - 700 (2006).
4. H. Nguyen Thi Le, B. Garcia, C. Deslouis, Q. Le Xuan. Electrochimica Acta, 46, P. 4259 - 4272 (2001).