

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG CHỐNG ẼN MÒN CỦA SƠN LÓT POLYVINYL BUTYRAL VL02.VN

HÀ HỮU SƠN, NGUYỄN THỊ YẾN, LÊ QUỐC PHẨM, NGUYỄN VĂN VINH

1. MỞ ĐẦU

Sơn lót BJI-02 của Liên bang Nga được sử dụng làm sơn lót bảo vệ bề mặt kim loại như thép carbon, thép không gỉ, kẽm, cadimi, nhôm, hợp kim của đồng và magiê. Sơn lót BJI-02 được sử dụng thay thế cho việc photphat hóa bề mặt, bảo vệ các chi tiết, cụm chi tiết trước khi sử dụng các loại sơn phủ khác (sơn alkyd, sơn epoxy, sơn acrylic, sơn polyurethane...) [1, 3].

Về thành phần cấu tạo, sơn lót BJI-02 có hai thành phần chính là sơn bán thành phẩm BJI-02 và chất pha loãng axit. Sơn bán thành phẩm BJI-02 là hỗn hợp gồm pigment, chất độn, chất tạo màng polyvinyl butyral (PVB) và hỗn hợp các dung môi. Ưu điểm của màng sơn này là có độ bám dính cao với kim loại, bền với xăng, dầu, mỡ, rất bền với thời tiết, chịu va đập và thường được áp dụng cho những bề mặt có tính đàn hồi và co giãn lớn [2]. Màng sơn được đóng rắn bằng axit photphoric có tác dụng hoàn thiện bề mặt nền. Sơn BJI-02 hoàn toàn tương đương với sơn lót theo Mil-C-8514 của Mỹ [6].

Theo các tài liệu tổng quan về sơn lót BJI-02 cho thấy loại sơn lót này sử dụng bột màu cromat kẽm [1÷3, 6]. Ngoài ảnh hưởng của nguyên liệu PVB thì pigment cromat kẽm đóng vai trò rất quan trọng trong việc chế tạo sơn lót BJI-02. Pigment kẽm cromat ngoài vai trò tạo màu sắc cho sơn, chúng còn quyết định đến khả năng chống ăn mòn, độ bền bám dính của lớp sơn lót. Cromat kẽm là loại bột màu chống rỉ có hiệu quả nhất, do vừa có tác dụng thụ động bề mặt kim loại vừa có tính kiềm trung hòa axit tự do. Đặc biệt khi dùng sản xuất sơn lót kết hợp với axit phosphoric sẽ có tác dụng phosphate hóa bề mặt kim loại cần bảo vệ. Bên cạnh đó, axit phosphoric còn có tác dụng là chất đóng mạch polimer trong sơn lót có sử dụng chất tạo màng là PVB.

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo sơn lót polyvinylbutyral VL02.VN và đánh giá khả năng chống ăn mòn của sản phẩm phù hợp với tài liệu GOCT 12707-77 [2].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật tư, hóa chất

- Mẫu sơn đối chứng là sơn lót BJI-02 của Công ty vật liệu chống cháy và sơn phủ Спецэмаль (Liên bang Nga).

- Chất tạo màng PVB của hãng Kuraray (Đức) với các mức B30H, B45H và B60H, có chỉ tiêu kỹ thuật hoàn toàn phù hợp với quy định trong tài liệu [5]. Chỉ số trong ký hiệu của sản phẩm càng cao thì khối lượng phân tử càng lớn, do đó về khối lượng phân tử chúng ta có trật tự: $M_{B30H} < M_{B45H} < M_{B60H}$ [7].

- Pigment kẽm cromat được khảo sát gồm 04 loại như bảng 1.

Bảng 1. Chỉ tiêu kỹ thuật của các loại pigment cromat kẽm

Các chỉ tiêu	Pigmet 1 (Trung Quốc)	Pigmet 2 zinc chrome yellow 109 (Trung Quốc)	Pigment 3 zinc chrome yellow 509 (Trung Quốc)	Pigment 4 ZTO - 9853 Hãng Fuji (Nhật Bản)
Cas number	37300-23-5	49663-84-5	49663-84-5	37300-23-5
Công thức rút gọn	$\text{CrK}_2\text{O}_4\text{Zn}$	$4\text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$5\text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3$

- Bột tal (công nghiệp)

- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (PA)

- H_3PO_4 (85%) (PA)

- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (PA)

2.2. Pha chế mẫu sơn

Dựa vào các tài liệu [4, 7] và kinh nghiệm nghiên cứu, nhóm tác giả đề xuất chế tạo sơn lót VL02.VN theo đơn nguyên liệu như bảng 2:

Bảng 2. Đơn pha chế sản phẩm sơn lót VL02.VN

STT	Thành phần nền sơn lót VL02.VN (TP 1)		Thành phần pha loãng axít (TP 2)		Tỷ lệ pha trộn TP 1/ TP 2
1	PVB	12,5	H_3PO_4 (85%)	3,6	
2	Pigment	12,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	13,2	
3	Bột tal	2,12	H_2O	3,2	
4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	13,22			
5	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	39,66			
Σ	% Khối lượng	80,0		20,0	4:1

Thành phần nền sơn lót (TP 1): Nhựa PVB được cân đúng thành phần khối lượng cho vào hỗn hợp dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ = 3:1. Ngâm để hòa tan hoàn toàn nhựa PVB. Sau đó chuyển toàn bộ hỗn hợp vào cối nghiền bi và tiếp tục cân pigment, bột tal và lượng hỗn hợp dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ còn lại cho vào cối. Tiến hành nghiền với tốc độ 200 vòng/phút trong vòng 48 h. Sau đó lọc hỗn hợp sơn bán thành phẩm qua lưới lọc cỡ 150 mesh.

Thành phần pha loãng axit (TP 2): Đong các thành phần H_3PO_4 (85%), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O theo tỷ lệ cho vào cốc 1 lít. Khuấy trộn trong 15 phút bằng máy khuấy từ.

Chế độ pha sơn: Pha thành phần 1 và thành phần 2 theo tỷ lệ 4:1 về khối lượng. Tiến hành khuấy trộn đều trong vòng 2 phút. Sản phẩm sơn lỏng được tiến hành tạo mẫu và đo các chỉ tiêu cơ lý.

Các phương pháp nghiên cứu:

- Đo độ nhớt theo nhớt kế VZ-246 với đường kính lỗ 4 mm ở điều kiện $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

- Độ ổn định của độ nhớt của sơn sau khi pha loãng 6 giờ theo [2].

- Đo độ bền va đập theo TCVN 2100-1,2:2007
- Đo độ bền uốn trực trực theo TCVN 2099:2007
- Đo độ bám dính theo TCVN 2097-1993
- Khảo sát khả năng chống ăn mòn của màng sơn:
- + Đo phổ tổng trở của màng sơn trong dung dịch NaCl 3%.
- + Thử nghiệm mù muối theo ISO 9227:2012.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát lựa chọn polyvinyl butyral

Thành phần nền của sơn lót VL02.VN sau khi được chế tạo theo quy trình mục 2.2, được kiểm tra các đặc trưng lý, hóa. Việc khảo sát lựa chọn nguyên liệu PVB sử dụng pigment 2 để tiến hành chế tạo sơn với 03 loại nguyên liệu PVB. Kết quả thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của PVB đến các đặc tính của thành phần nền của sơn lót

TT	Các chỉ tiêu	Thành phần nền của sơn lót dùng B30H	Thành phần nền của sơn lót dùng B45H	Thành phần nền của sơn lót dùng B60H
1	Độ mịn, μm	< 30	< 30	< 30
2	Độ nhớt, s	20,4	24,7	28,7
3	Hàm lượng chất không bay hơi, %	20,6	21,2	21,5
4	Khối lượng riêng ở $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$, g/cm^3	0,892	0,935	0,948
5	Độ ổn định của độ nhớt sau 6 giờ pha loãng axit, %	4,5	21,4	23,6

So sánh với bảng chỉ tiêu kỹ thuật của thành phần nền sơn lót BJI-02, Liên bang Nga [2], cho thấy thành phần nền của sơn lót được chế tạo từ PVB mác B30H có các chỉ tiêu hoàn toàn phù hợp. Các thành phần nền được chế tạo từ PVB mác B45H và mác B60H có chỉ tiêu độ ổn định của độ nhớt sau 6 giờ thay đổi quá 20% là không đạt theo mức quy định.

Bảng 4. Ảnh hưởng của PVB đến các đặc tính màng sơn lót

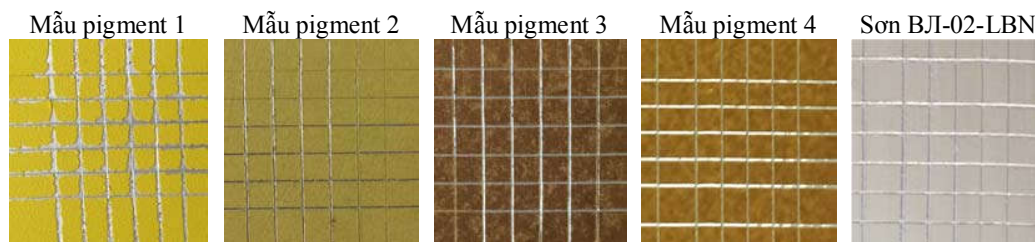
TT	Các chỉ tiêu	Sơn lót dùng B30H	Sơn lót dùng B45H	Sơn lót dùng B60H
1	Độ bền va đập, $\text{kg}\cdot\text{cm}$	> 100	> 100	95
2	Bám dính, Điểm	1	2	2
3	Độ bền uốn, trục mm	1	2	2

Các chỉ tiêu cơ, lý của màng sơn được trình bày trong bảng 4. Kết quả cũng cho thấy rằng, các nguyên liệu PVB mác B30H, B45H và B60H khá phù hợp để chế tạo màng sơn lót. Trong đó, sơn lót được chế tạo từ nguyên liệu PVB mác B30H thể hiện các đặc tính tốt nhất và do vậy là phù hợp nhất để chế tạo sơn lót VL02.VN.

3.2. Khảo sát lựa chọn pigment

Tiến hành chế tạo các sơn lót trên cơ sở nguyên liệu PVB mác B30H theo đơn chế tạo mục 2.2 với các loại pigment kèm cromat khác nhau.

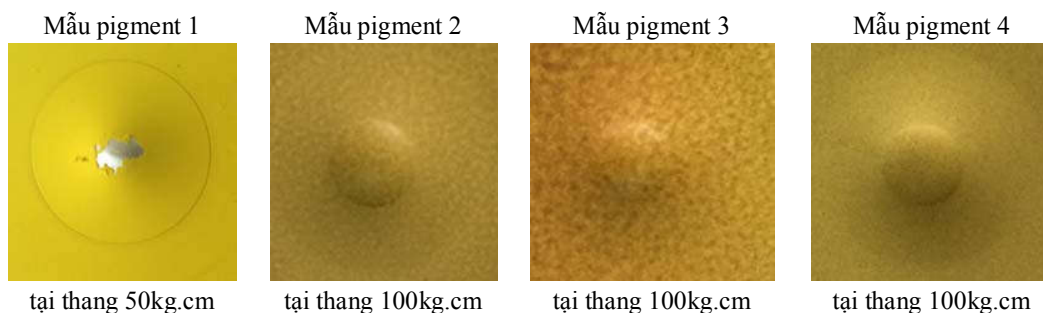
3.2.1. Ảnh hưởng của pigment đến các đặc tính của màng sơn



Hình 1. Hình ảnh đo độ bám dính bằng phương pháp rạch của các mẫu nghiên cứu

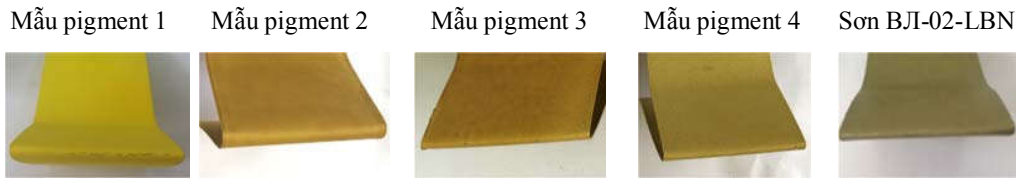
Các màu của sơn lỏng bán thành phẩm có màu vàng khá giống nhau. Nhưng khi pha loãng bằng chất pha loãng a xít thì màu của dung dịch sơn lỏng biến đổi khá nhiều và thay đổi mạnh khi sơn lên nền kim loại. Hình ảnh các màng sơn khô cho thấy màu sắc của màng sơn được chế từ pigment 2 và pigment 4 là đáp ứng tốt nhất. Màu sơn của pigment 3 bị chuyển sang màu nâu sẫm khi sơn lên nền kim loại, đặc biệt là trên nền thép. Màu sơn chế tạo từ pigment 1 không bị đổi màu khi sơn lên bất kỳ nền kim loại gì.

Qua hình ảnh đo độ bám dính bằng phương pháp dao cắt thấy rằng các mẫu sơn chế tạo bằng pigment 1 có độ bám dính khá kém so với các loại sơn được chế tạo với các loại pigment còn lại. Lớp sơn pigment 1 có cấu trúc xốp hơn, bong tróc lớn dọc theo vết cắt. Sơn chế tạo bằng pigment 2, pigment 3 và pigment 4 cho lớp phủ mịn, đánh chắc hơn. Độ bám dính của màng sơn đều đạt điểm 1. Tuy nhiên, lớp phủ được chế tạo bằng pigment 4 thể hiện vết cắt sắc nét, chứng tỏ lớp sơn có độ bám dính tốt nhất, hoàn toàn tương đương với sơn BJI-02.



Hình 2. Độ bền va đập của các mẫu với thang đo 50 kg.cm

Kết quả đo độ bền va đập cũng cho thấy với pigment 2, pigment 3 và pigment 4 đều có độ bền va đập lớn hơn 100 kg.cm. Riêng lớp sơn phủ chế tạo từ pigment 1 có độ bền thấp hơn rất nhiều, tại giá trị đo 50 kg.cm màng sơn đã bị bong tróc.

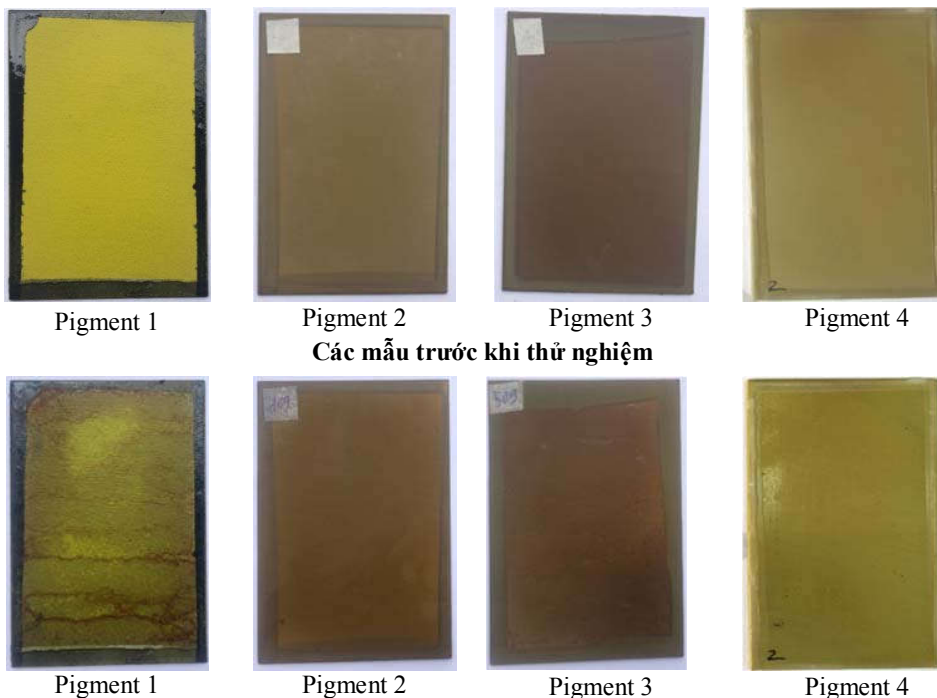


Hình 3. Hình ảnh đo độ bền uốn màng sơn theo trục 1mm

Hình 3 thể hiện kết quả đo độ bền uốn trục trụ 1mm. Nhóm tác giả nhận thấy kết quả khá tương đồng với các phép đo cơ lý khác. Mẫu sơn chế tạo từ pigment 1 bị rạn nứt rất lớn tại điểm uốn. Các mẫu còn lại đều không bị rạn nứt và tương đương với mẫu của sơn BJI-02.

3.2.2. Ảnh hưởng của pigment đến khả năng chống ăn mòn của màng sơn

Các mẫu thép được sơn phủ bằng các sản phẩm sơn được chế tạo từ các loại pigment khác nhau được phun lên các mẫu nền thép ct3. Tiến hành phun hai lớp, với độ dày trung bình 20 μm mỗi lớp sơn. Các mẫu sơn khô được tiến hành phun mù muối với chế độ phun liên tục với điều kiện: dung dịch muối NaCl 5%, nhiệt độ buồng phun 35°C, lưu lượng phun 200 $\text{cm}^3/\text{phút}$. Kết quả thử nghiệm được thể hiện ở hình 4.



Hình 4. Trạng thái bề mặt mẫu trước và sau thử nghiệm mù muối

Mẫu được phủ bằng sơn pigment 1 sau 3 chu kỳ thử đã bắt đầu xuất hiện các điểm ăn mòn và sau 7 chu kỳ thì các vết gỉ loang mạnh trên toàn bộ bề mặt mẫu. Mẫu sơn pigment 2 sau 7 chu kỳ thử nghiệm cũng có một điểm ăn mòn phát triển ở gần cạnh mẫu. Mẫu sơn pigment 3 xuất hiện một đám các điểm gỉ nhiều hơn (vị trí ở gần cuối mẫu), tuy nhiên kích thước các điểm gỉ nhỏ hơn ở mẫu sơn pigment 2. Mẫu sơn pigment 4 xuất hiện duy nhất một điểm gỉ trên toàn bộ bề mặt mẫu.

Qua thử nghiệm trên thấy rằng, pigment 2 và pigment 4 cho khả năng bảo vệ tốt hơn cả và pigment 4 có yếu tố vượt trội hơn.

3.3. So sánh các chỉ tiêu kỹ thuật của sơn lót VL02.VN

Sản phẩm sơn VL02.VN được chế tạo từ nguyên liệu PVB mác B30H và pigment ZTO được so sánh với các chỉ tiêu kỹ thuật của mẫu đối chứng là sơn BJI-02. Kết quả thể hiện trong bảng 5.

Bảng 5. Các chỉ tiêu kỹ thuật sơn lót BJI-02 và sơn VL02.VN

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	BJI-02 (LBN)	VL02.VN	Mức cần đạt[2]
I	Chỉ tiêu lý, hóa của thành phần nền sơn lót				
1	Hàm lượng các chất không bay hơi	%	21,43	21,16	20÷22
2	Độ mịn	µm	< 30	< 30	< 30
3	Khối lượng riêng, ở (20±2)°C	g/cm ³	0,903	0,895	0,89÷0,95
II	Chỉ tiêu cơ, lý của sơn lót VL-02.VN (đã pha với chất pha loãng axit theo tỷ lệ 4:1)				
1	Dạng ngoài màng sơn sau khi khô		Màng sơn màu vàng xanh	Màng sơn màu vàng	Mịn đồng nhất, có màu vàng xanh
2	Độ nhớt theo BZ-246 đường kính 4 mm ở (20±2)°C	giây	27,81	20,22	20÷35
3	Độ ổn định của độ nhớt sau khi chế tạo 6 giờ	%	2,95	3,31	< 20
4	Thời gian khô đạt cấp 5 ở (20±2)°C	phút	10	12	< 15
5	Độ bền uốn của màng, mm	mm	1	1	1
6	Độ bền va đập	kg·cm	> 100	> 100	-
7	Độ bám dính	Điểm	1	1	1

Qua so sánh cho thấy sản phẩm sơn VL02.VN hoàn toàn tương đương với sản phẩm cùng loại do Liên bang Nga chế tạo và thỏa mãn các yêu cầu chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm được yêu cầu trong tài liệu [2].

4. KẾT LUẬN

Với mục đích khảo sát chế thử mẫu sơn polyvinylbutyral dùng làm sơn lót chống ăn mòn theo tiêu chuẩn ГОСТ 12707-77, nhóm tác giả đã lựa chọn được chất tạo màng polyvinylbutyral B30H (Kuraray - Đức) với hàm lượng 12,5%; pigment thích hợp nhất là ZTO-9853 của hãng Fuji (Nhật Bản) với hàm lượng 12,5%. Sản phẩm tạo ra màng sơn lót có độ bám dính đạt mức 1, độ bền uốn đạt trực tiếp 1mm, độ bền va đập lớn hơn 100 kg.cm và bảo vệ cho nền thép hơn 168 giờ phun mù muối. Sản phẩm sơn VL02.VN có chất lượng hoàn toàn đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật của sản phẩm sơn cùng loại do Liên bang Nga chế tạo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Григорьев Г.П., *Лабораторный практикум по технологии пластических масс*, Часть 1.
2. Григорьев Г.П., *Лабораторный практикум по технологии пластических масс*, Часть 2.
3. ГОСТ 12707-77, *Грунтовки фосфатирующие. Технические условия*, 1977.
4. ГОСТ 16763-79- *Крон цинковый*.
5. ГОСТ 9439-85, *Поливинилбутираль, технические условия*.
6. Лившиц, Пшиалковский, *Лакокрасочные материалы (справочник)*.
7. www.kuraray.eu.

SUMMARY

STUDYING ON MANUFACTURING AND EVALUATING ANTI-CORROSION OF POLYVINYL BUTYRAL PRIMER VL02.VN

Anti-corrosion primer based on polyvinyl butyral resin and zinc chromate pigment with many great advantages of mechanical strength, physical properties as well as chemical resistance is widely used in aviation and marine industries. In this article, we report the results from studying suitable materials for producing the primer. The produced VL02.VN primer has a viscosity of 1 mm, a bending strength of 1 mm, an impact strength greater than 100 kg.cm, and protecting steel background against salt spray during 168 hours. This study also indicates that the quality of VL02.VN paint is as well as the same type of paint manufactured by the Russian Federation.

Keywords: Polyvinyl butyral, Zinc chromate, ZTO, C.I.Pigment Yellow.

Nhận bài ngày 21 tháng 6 năm 2017

Hoàn thiện ngày 9 tháng 10 năm 2017

Viện Độ bền nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga