

ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG KẼM TRONG MÀNG PHỦ THỦY TINH LÔNG TỚI HIỆU QUẢ BẢO VỆ CATOT TRÊN THÉP CT3

LÊ HỒNG QUÂN ⁽¹⁾, NGUYỄN VĂN CHI ⁽¹⁾, MAI VĂN MINH ⁽¹⁾,

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Sơn giàu kẽm trên cơ sở thủy tinh lỏng đang được nghiên cứu hiện nay vừa có tính thân thiện với môi trường, không độc hại vừa có hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn cho các công trình thép, kim loại. Đặc tính bảo vệ chống ăn mòn theo cơ chế bảo vệ catot vẫn đạt hiệu quả ngay cả khi có một số hư hỏng nhỏ đối với lớp phủ. Trong lớp phủ giàu kẽm, các hạt kẽm đóng vai trò là anot hy sinh, bảo vệ thép nền đóng vai trò là một catot.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng hạt kẽm hình cầu được phân tán trong chất kết dính thủy tinh lỏng mô đun cao. Trong các tài liệu nghiên cứu trước đây, đối với sơn giàu kẽm sử dụng chất kết dính hữu cơ, hàm lượng kẽm phải lớn hơn 65% khối lượng thì lớp phủ mới có hiệu quả theo cơ chế bảo vệ catot [1, 2].

Phương pháp nghiên cứu điện hóa được sử dụng rộng rãi để đánh giá các đặc tính bảo vệ của lớp phủ và cơ chế chống ăn mòn. Nhiều nghiên cứu cho rằng tổng trở điện hóa của lớp phủ ở tần số thấp nhỏ hơn $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ thì lớp phủ đó không có khả năng bảo vệ [3, 4]. Tuy nhiên kết quả đó không áp dụng được cho sơn giàu kẽm. Sơn giàu kẽm tuân theo cơ chế bảo vệ catot và không tuân theo cơ chế rào cản, do đó nếu lớp phủ giàu kẽm có đặc tính chống ăn mòn tốt thì tổng trở điện hóa của nó ở tần số thấp chỉ vài Ohm. Thế ăn mòn E_{cor} cho phép theo dõi hoạt động điện hóa của lớp phủ giàu kẽm. Các tác giả cho rằng sự phát triển E_{cor} của lớp phủ giàu kẽm có mối quan hệ chặt chẽ với tỷ lệ của các khu vực hoạt động (kẽm/thép) và cho phép xác định thời gian bảo vệ catot là khoảng thời gian mà E_{cor} vẫn thấp hơn điện thế ăn mòn tự do của thép nền [5, 6]

Trong nghiên cứu này, hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn của sơn thủy tinh lỏng với các hàm lượng kẽm khác nhau đã được nghiên cứu bằng cách sử dụng phương pháp đo tổng trở điện hóa EIS và phương pháp đo thế mạch hở OCP.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chuẩn bị

2.1. Nguyên vật liệu

- Thủy tinh lỏng thương mại natri silicat với mô đun $M = 2,78$ do Công ty Cổ phần Hóa chất Việt Trì (VICCO) sản xuất.

- Keo silica GS - 830 với kích thước hạt keo khoảng 8 – 11 nm, % trọng lượng $\text{SiO}_2 \leq 30\%$, % trọng lượng $\text{Na}_2\text{O} \leq 0,5\%$ do Trung Quốc sản xuất.

- Bột kẽm mịn Hàn Quốc với kích thước hạt từ 3 - 7 μm .

- Phụ gia chống tạo bọt Dehydran, phụ gia hoạt động bề mặt sulfopolyethylen glycol.

- Mẫu thép CT3 kích thước 10 x 15 x 1 mm được chuẩn bị bề mặt theo ISO 8407-2009.

2.2 Phương pháp chuẩn bị mẫu sơn

- Phương pháp nâng mô đun thủy tinh lỏng bằng cách bổ sung trực tiếp keo silica vào thủy tinh lỏng, theo patent của Mỹ [7]. Trong nghiên cứu này nhóm tác giả lựa chọn nhiệt độ khuấy đảo khoảng 100°C trong thời gian 10 phút. Tỷ lệ phối trộn theo khối lượng cụ thể là: thủy tinh lỏng thương mại:keo silica:nước sạch = 40:10:50.

- Phần lỏng của sơn được phối trộn theo tỷ lệ:

Thủy tinh lỏng mô đun cao : Dehydran : sulfopolyethylen glycol = 95 : 1 : 4.

- Phần rắn của sơn là bột kẽm.

- Tiến hành phối trộn phần lỏng và phần rắn theo tỷ lệ khối lượng, lọc hỗn hợp qua lưới lọc 200 mesh.

Sơn thủy tinh lỏng chứa các hàm lượng kẽm khác nhau theo khối lượng được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Tỷ lệ phối trộn thủy tinh lỏng/bột kẽm theo khối lượng của các mẫu sơn

STT	Thủy tinh lỏng, % khối lượng	Bột kẽm, % khối lượng
1	20	80
2	30	70
3	40	60
4	50	50
5	60	40
6	70	30

Tiến hành sơn phủ các mẫu sơn lên thép nền CT3, kích thước 10x15x1mm. Các tấm thép được chuẩn bị bề mặt theo tiêu chuẩn ISO 8407:2009 và bề mặt được tạo nhám đến mức Sa 2,5.

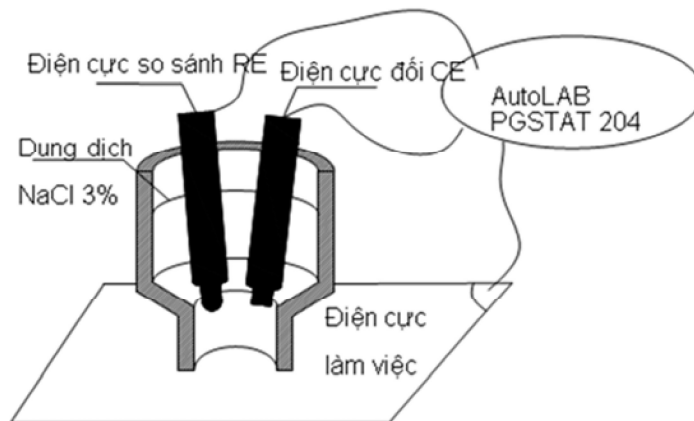
Sau khi sơn phủ lên các tấm thép, các mẫu được bảo quản trong điều kiện nhiệt độ phòng trong vòng 7 ngày, sau đó đem đi tiến hành thử nghiệm.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp điện hóa sử dụng máy đo điện hóa AutoLAB PGSTAT204N của Phòng Độ bền Nhiệt đới, Chi nhánh Ven Biển. Hệ đo gồm 3 điện cực: điện cực so sánh Ag/AgCl trong dung dịch KCl bão hòa 3M; điện cực đối Pt (8x8mm) và điện cực làm việc là các mẫu lớp phủ trên nền thép Ct3 diện tích đo là 1 cm² trong dung dịch NaCl 3,5% trong các khoảng thời gian khác nhau, trong vòng 150 ngày.

- Tiến hành đo phổ tổng trở điện hóa ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) trên dải tần số từ 10kHz đến 1mHz tại $E_{\text{cor}} = \pm 5\text{mV}$.

- Đo thế mạch hở OCP (V/Ag/AgCl) của thép nền và lớp phủ.
- Sơ đồ bố trí đo điện hóa được mô tả như hình 1:

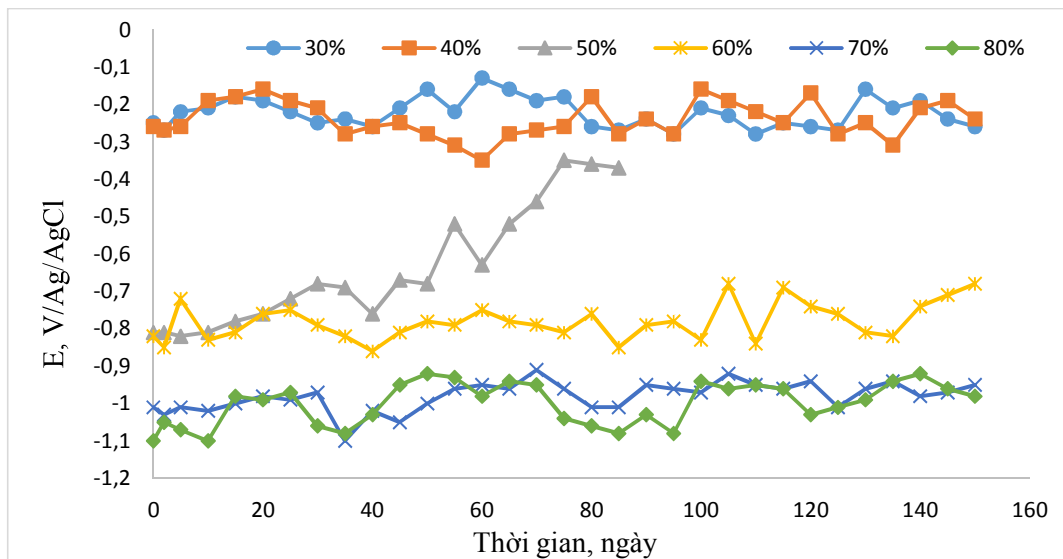


Hình 1. Sơ đồ bố trí thí nghiệm

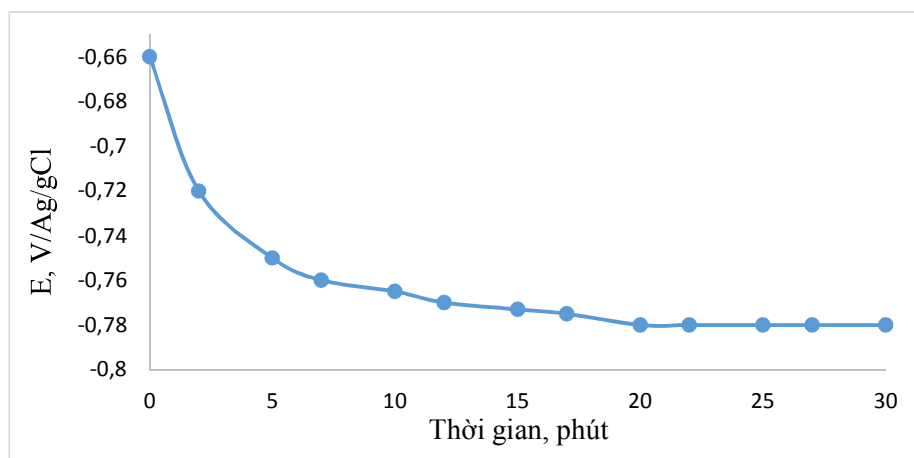
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đo thế mạch hở OCP

Tiến hành đo thế mạch hở OCP của lớp phủ và mẫu thép CT3 sau những khoảng thời gian ngâm mẫu trong dung dịch NaCl 3,5% khác nhau. Kết quả được trình bày trong hình 2.



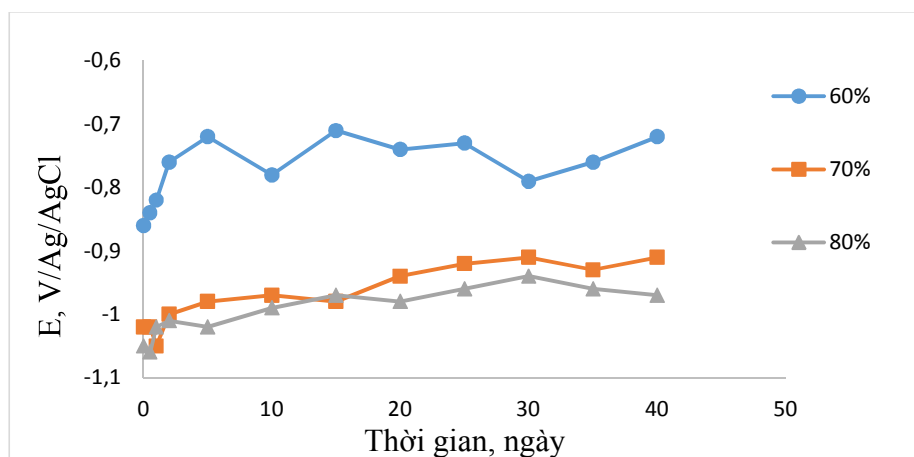
Hình 2. Thế ăn mòn OCP của lớp phủ theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%



Hình 3. Thế ăn mòn OCP của mẫu thép theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%

Thời gian bảo vệ catot có hiệu quả có thể đưa ra là khi thời gian mà thế ăn mòn OCP thấp hơn thế ăn mòn tự do của thép nền. Trong nghiên cứu của chúng tôi, thế ăn mòn tự do của thép nền được tìm thấy là $-0,78\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ được trình bày trong hình 3. Rõ ràng trong hình 2, lớp phủ với tỷ lệ khối lượng kẽm đưa vào là 30% và 40% thì không có điểm nào nằm trong vùng bảo vệ catot. Lớp phủ chứa 50% hàm lượng kẽm có thời gian bảo vệ catot hiệu quả trong khoảng 15 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%. Khi hàm lượng kẽm tăng lên 60% theo khối lượng thì thế ăn mòn dao động trong vùng ăn mòn tự do của thép nền và vùng bảo vệ cathot. Sau khoảng 20 ngày ngâm thì nó mất hiệu quả bảo vệ cathot. Chỉ có mẫu chứa 70% và 80% hàm lượng kẽm vẫn nằm trong vùng đạt hiệu quả bảo vệ cathot trong vòng 150 ngày ngâm.

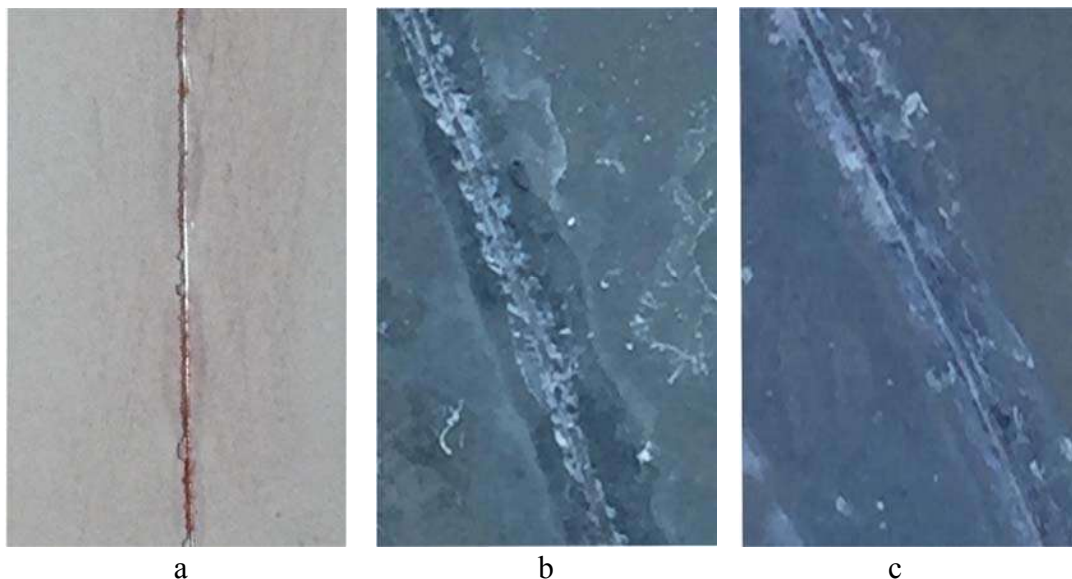
Tiến hành kiểm tra thế mạch hở OCP của mẫu sơn chứa 60%, 70% và 80% khối lượng kẽm khi có rạch mẫu. Đường rạch chéo như thể hiện ở hình 5. Kết quả đo được trình bày ở hình 4.



Hình 4. Thế ăn mòn OCP của các mẫu có rạch theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%

Đối với mẫu chứa 60% kẽm thì nhận thấy sự sụt giảm thể ăn mòn xuống vùng ăn mòn tự do của thép nền chỉ sau hơn 1 ngày ngâm, nhưng sự hình thành gỉ nâu đỏ chỉ có thể thấy sau hơn 20 ngày ngâm theo hình 5a.

Kết quả đo thế mạch hở OCP cho với mẫu chứa 70% và 80% khối lượng kẽm có dấu hiệu giảm nhưng vẫn không giảm xuống khu vực ăn mòn tự do của thép sau 40 ngày ngâm mẫu. Các mẫu chứa 70% và 80% hàm lượng kẽm không thấy xuất hiện sản phẩm ăn mòn thép nền mà chỉ xuất hiện sản phẩm ăn mòn kẽm màu trắng sữa sau 40 ngày ngâm mẫu trong dung dịch NaCl 3,5% như hình 5b, 5c.

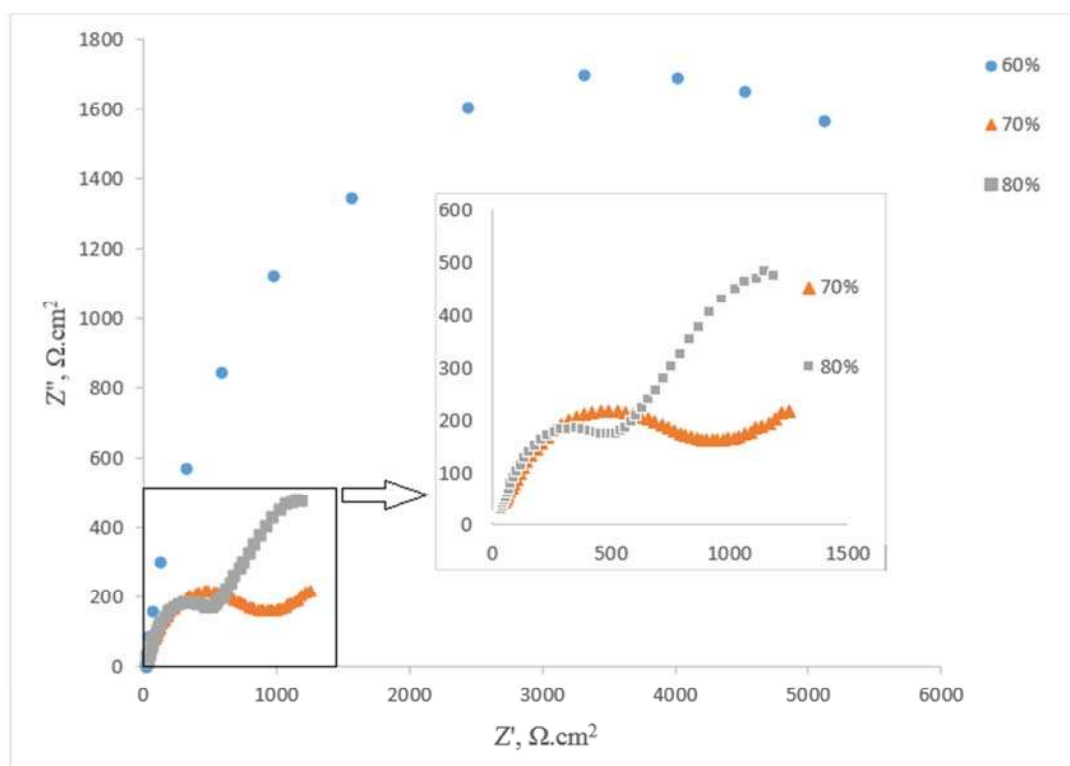


Hình 5. Hình ảnh các mẫu khi ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% có vết rạch

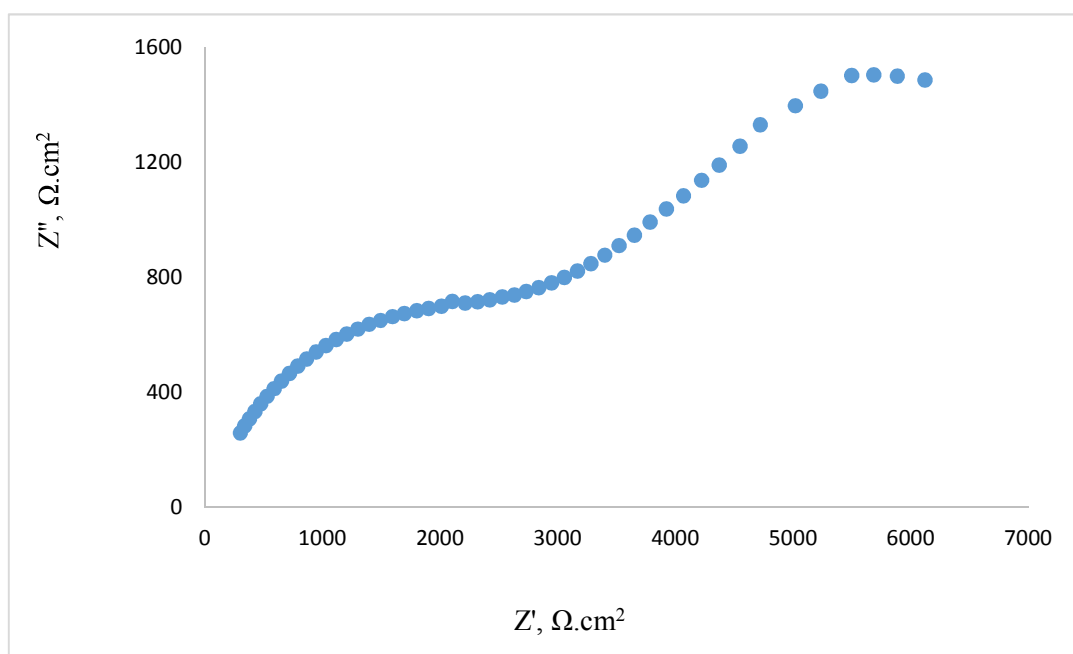
- a. Mẫu chứa 60% hàm lượng kẽm sau 20 ngày ngâm mẫu;
- b. Mẫu chứa 70% hàm lượng kẽm sau 40 ngày ngâm mẫu;
- c. Mẫu chứa 80% hàm lượng kẽm sau 40 ngày ngâm mẫu.

3.2. Đo phổ tổng trở điện hóa EIS

Tiến hành đo phổ tổng trở điện hóa trên dải tần số từ 10kHz đến 1mHz tại $E_{cor} = \pm 5\text{mV}$. Hình 6, hình 7 trình bày phổ Nyquist của các mẫu sau 10 và 20 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%.



Hình 6. Đồ thị phổ tổng trở điện hóa của các mẫu sau 10 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%

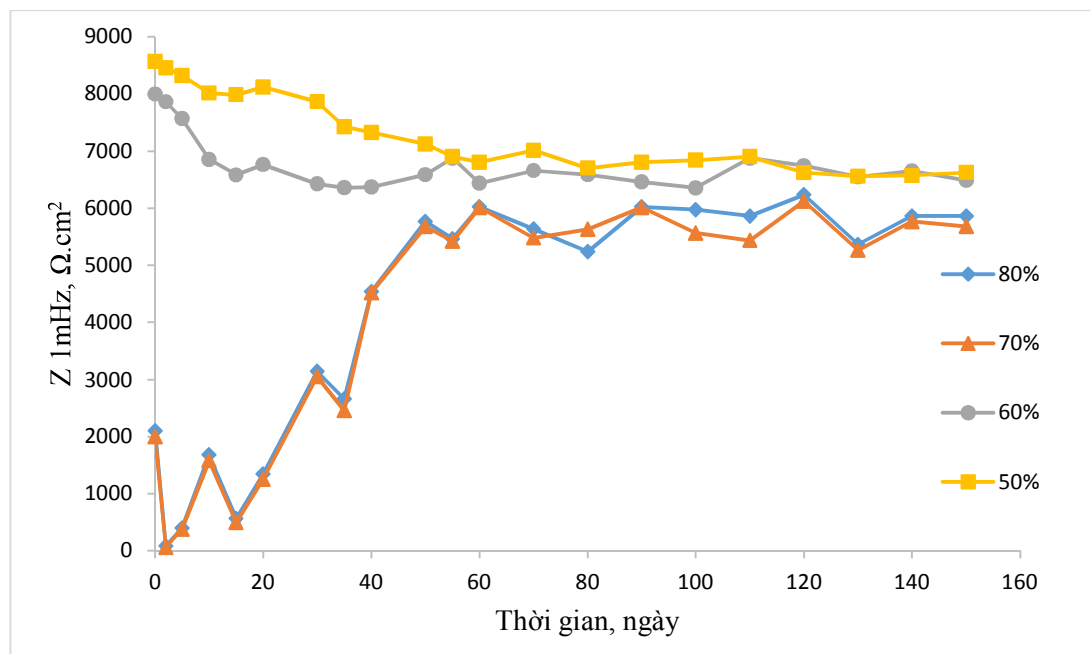


Hình 7. Đồ thị phổ tổng trở điện hóa của mẫu chứa 60% khối lượng kẽm sau 20 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%

Phổ tổng trở điện hóa của lớp phủ cho thấy sự khác nhau phản ánh nồng độ kẽm có trong các lớp phủ. Khi hàm lượng kẽm ở mức 60% thì sơ đồ phổ tổng trở là một vòng điện dung điều đó thể hiện việc lớp phủ cung cấp bảo vệ bằng cơ chế rào cản. Tuy nhiên, với kết quả đo thế mạch hở OCP ở trên rõ ràng sau 20 ngày thì thể ăn mòn của mẫu chứa 60% khối lượng kẽm rơi vào khoảng thể ăn mòn tự do của thép nền và bắt đầu xuất hiện gỉ đỏ như hình 5a và đồ thị phổ tổng trở điện hóa của mẫu xuất hiện vòng điện dung thứ 2, thể hiện sự xuất hiện ăn mòn thép nền. Điều đó chứng tỏ rằng mẫu chứa 60% hàm lượng kẽm không thể hiện được hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn cho thép nền cả ở cơ chế rào cản hay cơ chế bảo vệ catot sau 20 ngày.

Cơ chế bảo vệ catot được thể hiện khi lớp phủ chứa 70% và 80% khối lượng kẽm, khi phổ tổng trở thể hiện 2 vòng điện dung rõ rệt. Ở khu vực tần số cao, thể hiện đặc tính của lớp phủ và khi tần số giảm dần thể hiện đặc tính của quá trình ăn mòn kẽm. Phổ tổng trở điện hóa thể hiện lúc ban đầu thép nền được bảo vệ bằng cơ chế rào cản ở vòng điện dung thứ nhất, sau đó chuyển sang cơ chế bảo vệ catot ở vòng điện dung thứ hai. Điều đó, cho thấy sự kích hoạt của các hạt kẽm.

Đồ thị hình 8 trình bày tổng trở điện hóa của các mẫu ở 1mHz sau các khoảng thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%.



Hình 8. Tổng trở điện hóa của các mẫu ở tần số thấp 1mHz

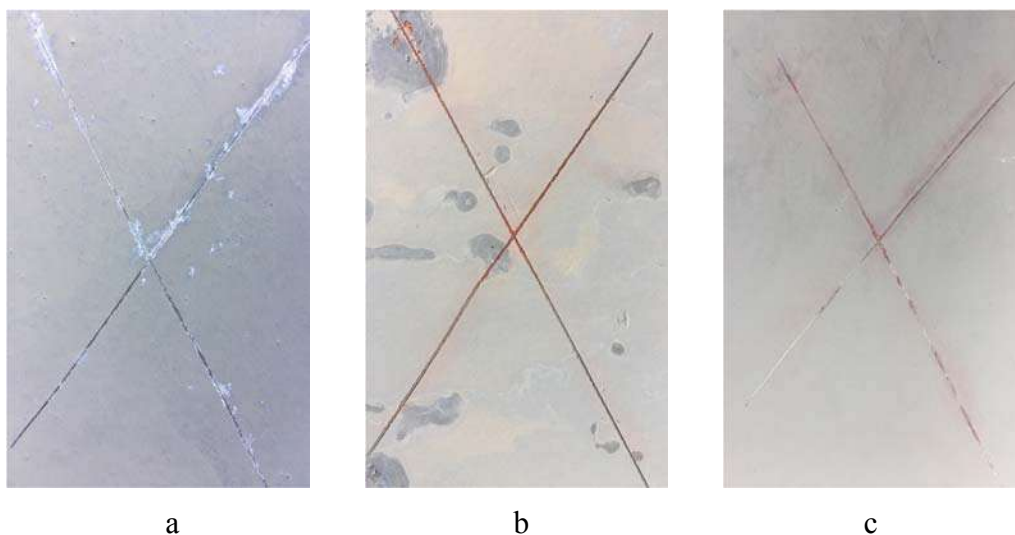
Nhìn vào đồ thị hình 8 có thể thấy việc tăng hàm lượng kẽm dẫn đến làm giảm hiệu quả bảo vệ bằng cơ chế rào cản. Khi bắt đầu ngâm, ta thấy lớp phủ cung cấp cơ chế bảo vệ rào cản, sau đó ở giai đoạn sau thì thể hiện việc bảo vệ chống ăn mòn bằng cơ chế bảo vệ catot. Có thể thấy khi hàm lượng kẽm nhỏ hơn 60% khối lượng thì giá trị tổng trở giảm dần theo thời gian, còn khi hàm lượng kẽm lớn hơn 60% thì trở kháng có giá trị tăng dần theo thời gian. Điều này cũng cho thấy lớp phủ thủy

tinh lỏng có chứa lượng kẽm từ 70% khối lượng trở lên có thể cung cấp sự bảo vệ catot đạt ổn định khoảng sau 60 ngày ngâm mẫu. Việc giá trị tổng trở tăng dần theo thời gian là do các sản phẩm ăn mòn kẽm được lấp đầy các lỗ trống dẫn đến việc cung cấp bảo vệ bằng cơ chế rào cản bổ sung.

Từ kết quả của đo thể mạch hở OCP và tổng trở điện hóa EIS có thể kết luận rằng, lớp phủ thủy tinh lỏng chứa kẽm có thể cung cấp việc bảo vệ catot cho thép nền đạt hiệu quả tốt khi hàm lượng kẽm được phối trộn từ 70% khối lượng trở lên.

3.3. Ngâm mẫu có sử dụng phương pháp rạch trong dung dịch NaCl 3,5%

Hình 9 trình bày các mẫu ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% bằng phương pháp rạch mẫu.



Hình 9. Hình ảnh các mẫu sau khi ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%

- a. Mẫu chứa 70% hàm lượng kẽm sau 5 tháng ngâm mẫu;
- b. Mẫu chứa 60% hàm lượng kẽm sau 1 tháng ngâm mẫu;
- c. Mẫu chứa 50% hàm lượng kẽm sau 1 tháng ngâm mẫu.

Quan sát bằng mắt thường có thể thấy ở mẫu chứa 50%, 60% khối lượng kẽm xuất hiện vết gỉ màu nâu đỏ chỉ sau 1 tháng ngâm mẫu. Đối với mẫu chứa 70% khối lượng kẽm, sau 5 tháng ngâm mẫu chỉ thấy xuất hiện sản phẩm màu trắng sữa, đây là sản phẩm ăn mòn kẽm.

4. KẾT LUẬN

Bằng việc sử dụng phương pháp đo điện hóa đã chỉ ra rằng đối với lớp phủ thủy tinh lỏng chứa kẽm để đạt hiệu quả bảo vệ catot thép CT3 cao cần phối trộn lượng kẽm từ 70% khối lượng trở lên. Khi hàm lượng kẽm ở mức 50% đến 60% thì lớp phủ cho thấy tính bảo vệ thấp. Lớp phủ thủy tinh lỏng với hàm lượng phối trộn kẽm trên 70% sau 5 tháng ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% vẫn đảm bảo lớp phủ bảo vệ thép nền CT3 có hiệu quả.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Azizul Sofian, Kazuhiko Noda, *Corrosion analysis of zinc rich epoxy coatings on steel in NaCl solution*, International Congress on Advanced Materials and Processing, 2013, pp. 2171-2176.
2. N. Hammouda, Kamel Belmokre., *Influence on the decantaion water on the corrosion resistance of an organic coating applied to the internal parts of the crude oil storage tanks*, The Eighth Jordan International Chem. Eng. Conference, 2017, pp. 174-182.
3. A.S. Isomina, A.P. Savronov, *Effect of interphase interaction within zinc-filled composite coating on the potential of cathodic protection of steel*, Russ. J. Phys. Chem., 2011, **85**: 2227-2232.
4. L. G. S. Gray, B. R. Appleman, *EIS: A tool to predict remaining coating life*, J. Protective Coating sand Linings, 2003, **2**:66.
5. I. Ulkem, M. Winter, *Understanding inorganic zinc-rich primers and specifications*, The Journal of protective coatings and linings, 2010, **12**:40-48.
6. N. Hammouda, H. Chadli, *The corrosion protection behaviour of zinc rich epoxy paint in 3% NaCl solution*, Adv. Chem. Eng. Sci., 2011, **1**: 51-60.

SUMMARY

EFFECT OF ZINC CONTENT IN SILICATE COATING ON CATHOTDIC PROTECTION EFFECT ON BASE MILD STEEL CT3

This study presents the effect of powdered zinc content in silicate paint on cathodic protection of coatings. The study uses the electrochemical impedance measurement (EIS) method and the method of measuring the open-circuit potential (OCP). The results showed that the coating containing over 70% of zinc has good cathodic protection effect more than 5 months in 3.5% NaCl solution, while the zinc content from 50% to 60% does not show that effective cathodic protection.

Từ khóa: Thủy tinh lỏng, sơn chứa kẽm, tổng trở điện hóa, thế ăn mòn.

Nhận bài ngày 12 tháng 6 năm 2019

Phản biện xong ngày 10 tháng 7 năm 2019

Hoàn thiện ngày 12 tháng 7 năm 2019

⁽¹⁾ Chi nhánh Ven Biển, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga