

ẢNH HƯỞNG CỦA NANO SILICA BIẾN TÍNH SILAN ĐẾN KHẢ NĂNG BẢO VỆ CHỐNG ẪN MÒN CỦA MÀNG SƠN EPOXY GIÀU KẼM

Nguyễn Thùy Dương, Tô Thị Xuân Hằng*, Trịnh Anh Trúc, Phạm Gia Vũ,
Bùi Văn Trước, Thái Hoàng

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

Đến Toà soạn 30-3-2015; Chấp nhận đăng 21-12-2015

Abstract

Zinc rich coatings are the best effective primers for corrosion protection of carbon steel in aggressive conditions. For traditional zinc rich primer the zinc content is very high, more than 90 wt.%. The coating adhesion is decreased with the increase of zinc content, so that it is necessary to decrease the zinc content by using additives. In this study the nano silica modified by N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane was prepared and incorporated in zinc rich epoxy coatings containing 85 wt.% zinc powder. The corrosion protection performance of coatings was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy. The results obtained show that the presence of nano silica improved corrosion protection of zinc rich epoxy coating and the best protection was obtained with 3 wt.% nano silica.

Keywords. Silane modified nano silica, corrosion protection, electrochemical impedance spectroscopy, zinc rich coating.

1. MỞ ĐẦU

Sơn giàu kẽm là một trong những lớp phủ hiệu quả nhất bảo vệ chống ăn mòn cho thép trong các môi trường khắc nghiệt như môi trường biển, môi trường công nghiệp [1, 2]. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của sơn giàu kẽm dung môi phụ thuộc vào nồng độ thể tích, hình dạng và kích thước của bột kẽm [3]. Trong sơn giàu kẽm dung môi thông thường, kẽm thường được sử dụng loại pigment dạng hình cầu với đường kính trung bình trong khoảng 5-10 μm . Hàm lượng kẽm trong màng khô càng lớn, màng sơn càng giống lớp phủ kẽm nóng [4-5]. Tuy nhiên, khi hàm lượng kẽm trong lớp phủ tăng, độ bám dính, tính chất của màng sơn giảm [4]. Đối với sơn giàu kẽm dung môi truyền thống, hàm lượng bột kẽm dưới 90 % khối lượng không đảm bảo tiếp xúc điện cần thiết. Vì vậy để giảm hàm lượng bột kẽm, ức chế ăn mòn được nghiên cứu sử dụng trong sơn giàu kẽm [6]. Nano silica có nhiều đặc tính như có độ cứng cao, bền nhiệt, chịu mài mòn, chống cào xước tốt và được ứng dụng rộng rãi để gia cường các tính chất của lớp phủ. Chúng tôi đã có một số kết quả nghiên cứu biến tính nano silica và ứng dụng trong lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn [7, 8]. Bài báo này trình bày khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn giàu kẽm (85 % bột kẽm) sử dụng nano silica biến tính bằng silan. Màng sơn giàu kẽm chứa nano silica biến tính ở các nồng độ khác

nhau được chế tạo và đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép bằng phương pháp tổng trở điện hóa, thử nghiệm mù muối và đo độ bám dính.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

- Bột kẽm sử dụng loại KT (Trung Quốc).
- Epoxy sử dụng là X75 và chất đóng rắn là Pa66 (Thái Lan).
- Dung môi sử dụng là loại P₄ (hỗn hợp toluen, xylen, butanol).
- Tetraethyl orthosilicat (TEOS) có độ tinh khiết 98 % (Merck).
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan có độ tinh khiết 98 % (Merck).

2.2. Tổng hợp nano silica biến tính silan

Nano silica được tổng hợp bằng phương pháp thủy phân TEOS trong môi trường axit, tiến hành như sau: nhỏ từ từ dung dịch TEOS trong cồn vào hỗn hợp H₂O và HCl. Hỗn hợp được khuấy từ liên tục trong 12 giờ ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm sau khi ly tâm được rửa sạch về môi trường trung tính và sấy trong chân không ở 60 °C. Nano silica sau khi tổng hợp được biến tính bằng N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan trong dung môi toluen ở

nhiệt độ thường trong 24 giờ. Sản phẩm được ly tâm, rửa sạch 3 lần bằng cồn và sấy trong chân không 24 giờ ở 80 °C.

2.3. Chế tạo màng sơn trên nền thép

Nano silica được phân tán trước trong dung môi. Bột kẽm và dung môi được đưa vào cối nghiền ủ trong 30 phút sau đó cho nhựa epoxy và nano silica vào và nghiền trong 48 giờ, thu được sơn epoxy giàu kẽm chứa nano silica. Chất đóng rắn được trộn vào trước khi sơn.

Mẫu thép CT3 được sử dụng có kích thước (10 × 15 × 0,2 cm). Mẫu thép được rửa sạch dầu bằng xà phòng, lau và sấy khô. Sau đó tiến hành tẩy gỉ bằng dung dịch HCl rồi bằng kiềm, rửa sạch bằng nước, đánh bóng bằng giấy giáp có độ mịn 400, rửa sạch bằng nước cất, cồn tuyệt đối và sấy khô.

Màng sơn được tạo trên bề mặt thép đã làm sạch bằng cách sử dụng máy tạo màng li tâm. Độ dày màng sơn sau khi khô là 40 μm.

2.4. Các phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Phân tích cấu trúc

Hình thái cấu trúc của nano silica được phân tích bằng kính hiển vi trường điện tử quét (FESEM). Ảnh FESEM được chụp từ máy FESEM S4800-Hitachi của Nhật Bản tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

Phân tích nhiệt: phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được sử dụng để khảo sát hàm lượng chất hữu cơ trên bề mặt silica. Các phép đo TGA thực hiện trên máy DTG-60H-Shimadzu của Nhật Bản tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

2.4.2. Đo điện hoá

Để nghiên cứu ảnh hưởng của phụ gia nano silica đến khả năng bảo vệ của sơn giàu kẽm, các mẫu sơn chứa 85 % bột kẽm với hàm lượng nano silica biến tính silan khác nhau được chế tạo và đánh giá tính chất bảo vệ chống ăn mòn. Các mẫu được ký hiệu là N0, N1, N2 và N3 tương ứng với hàm lượng nano silica trong các mẫu là 0, 1, 2 và 3 %.

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại của màng sơn được theo dõi bằng đo thế ăn mòn và tổng trở điện hóa theo thời gian thử nghiệm trong dung dịch NaCl 3 %. Sơ đồ đo điện hoá là hệ 3 điện cực được nối với máy Autolab P30. Điện cực làm việc là mẫu thép phủ sơn và diện tích bề mặt tiếp xúc với dung dịch điện li là 28 cm², điện cực so sánh là điện cực calomen bão hoà, điện cực đối là điện cực platin.

Tổng trở điện hóa được đo trong khoảng tần số từ 100 kHz đến 10 mHz với chế độ quét tự động. Các phép đo được thực hiện trên máy Autolab P30 (Hà Lan) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới. Môi trường xâm thực là dung dịch NaCl 3 %. Mỗi phép đo được tiến hành trên 3 mẫu để khẳng định độ lặp lại.

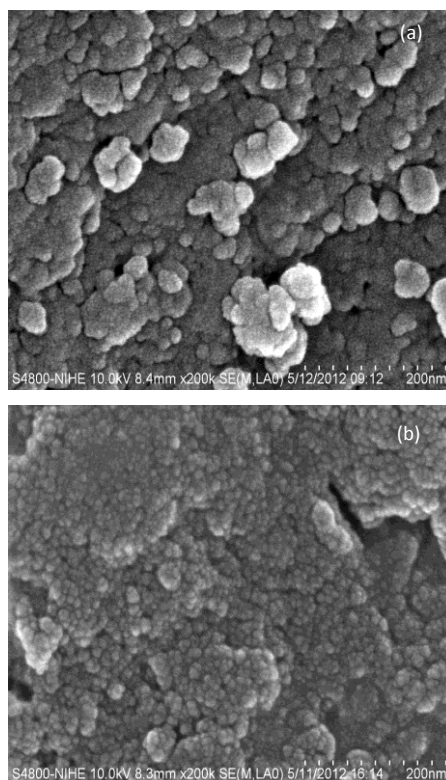
2.4.3. Xác định độ bám dính

Để xác định độ bám dính, các núm kim loại được gắn lên bề mặt mẫu bằng keo dán, sau khi keo khô (khoảng 2 ngày) thì tạo một rãnh xung quanh các núm đó rồi dùng máy Adhesion tester, model 525 của hãng Erichsen để xác định độ bám dính của màng sơn theo tiêu chuẩn ASTM D-4541. Độ bám dính được đo sau khi màng sơn đã khô hoàn toàn (khoảng 7 ngày khi tạo mẫu).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

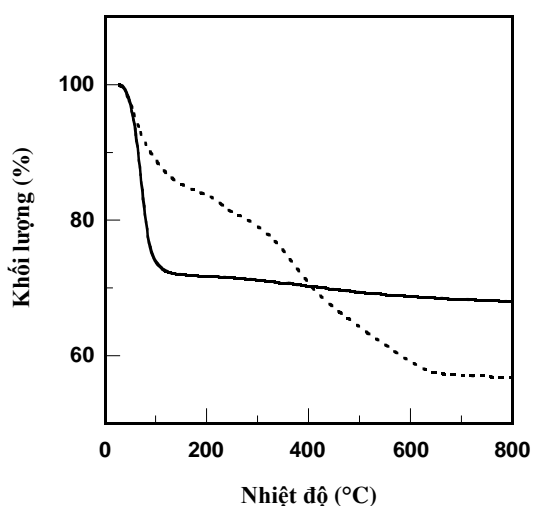
3.1. Tổng hợp nano silica biến tính silan

Ảnh FESEM của nano silica biến tính silan được so sánh với nano silica ban đầu và trình bày trên hình 1. Ta thấy các hạt nano silica tổng hợp có kích thước khá đồng nhất khoảng 10-20 nm, nano silica biến tính có kích thước hạt nhỏ hơn. Điều đó cho thấy việc biến tính hữu cơ hóa làm giảm sự co cụm các hạt, các hạt phân tách hơn.



Hình 1: Ảnh FESEM của nano silica trước (a) và sau khi biến tính (b)

Hình 2 trình bày giản đồ phân tích nhiệt (TGA) của nano silica và nano silica biến tính. Giản đồ TGA của silica có 1 nấc giảm khối lượng mạnh ở khoảng 100 °C với mức tổn hao khối lượng khoảng 27 %, đặc trưng cho quá trình mất nước hấp phụ trên bề mặt silica. Giản đồ TGA của silica biến tính có sự mất nước bề mặt, khoảng 10 %. Trong khoảng 200-600 °C quan sát thấy giảm khối lượng liên tục khoảng 20 %, đặc trưng cho quá trình phân hủy của chất hữu cơ trong nano silica. Kết quả trên cho thấy silan đã có mặt trên hạt nano silica biến tính.



Hình 2: Giản đồ phân tích nhiệt của nano silica (—) và nano silica biến tính silan (-----)

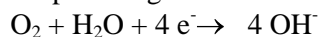
3.2. Đánh giá khả năng bảo vệ của màng sơn

Thế mạch hở của các mẫu được xác định và theo dõi theo thời gian, hình 3 trình bày sự thay đổi thế ăn mòn của các mẫu theo thời gian.

Đo thế mạch hở theo thời gian cho phép theo dõi hoạt động điện hóa của màng sơn. Các công trình nghiên cứu cho thấy trong màng sơn giàu kẽm, có các quá trình điện hóa xảy ra. Đó là phản ứng oxi hóa kẽm:



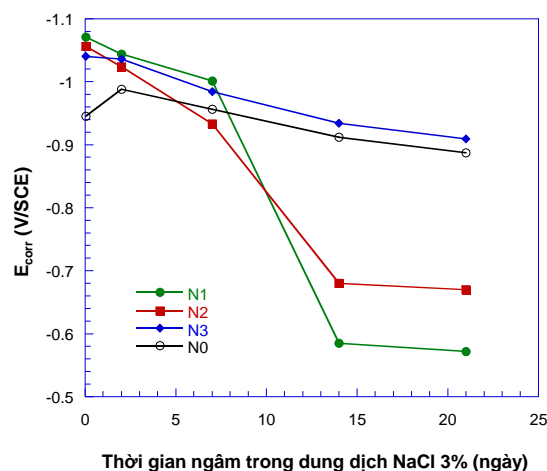
Và phản ứng khử oxi hòa tan:



Theo Abreu [9], sự biến đổi thế ăn mòn liên quan đến tỉ lệ diện tích hoạt động (kẽm/thép). Điều này có nghĩa là sự tăng thế ăn mòn theo chiều dương hơn tương ứng với sự giảm diện tích bề mặt kẽm hoạt động điện, nghĩa là giảm khả năng bảo vệ catốt. Sau 1 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 3 %, thế ăn mòn của các mẫu không khác nhau nhiều, đều âm hơn -1,0 V/SCE, nằm trong vùng catốt. Trong 7 ngày đầu ngâm trong dung dịch NaCl 3 %, giá trị thế ăn mòn của cả ba mẫu đều dương hơn nhưng đều âm hơn -0,9 V/SCE, mẫu N2 có thể ăn mòn dương

hơn hai mẫu còn lại. Khi thời gian ngâm tiếp tục tăng đến 21 ngày, thế ăn mòn của mẫu N0 và N3 tăng nhẹ sang phía dương trong khi thế ăn mòn của mẫu N1 và N2 tăng mạnh hơn sang phía dương. Sự tăng thế ăn mòn theo chiều dương tương ứng với sự giảm diện tích bề mặt kẽm hoạt động điện, nghĩa là giảm khả năng bảo vệ catốt.

Sau 21 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3 %, mẫu N0 có thế ăn mòn là -0,89 V/SCE, mẫu N3 có thế ăn mòn là -0,91 V/SCE, các màng sơn này vẫn còn khả năng bảo vệ catốt. Trong khi các mẫu N2 và N1 có thế ăn mòn chuyển sang dương hơn -0,78 V/SCE, do đó không còn khả năng bảo vệ catốt.



Hình 3: Sự thay đổi thế ăn mòn của các mẫu sơn theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3 %

Phổ tổng trở của các mẫu thép phủ màng sơn được đo theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3 %. Phổ tổng trở của các mẫu sau 14 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3 % được trình bày trên hình 4.

Sau 14 ngày ngâm, phổ tổng trở của các mẫu đều có 2 cung xác định. Cung thứ nhất ở tần số cao đã xác định và hình thành cung thứ hai ở tần số thấp. Độ lớn của cung thứ nhất của các mẫu đều thấp, thể hiện độ dẫn của màng sơn do sự có mặt của bột kẽm. Cung thứ nhất đặc trưng cho khả năng che chắn của màng sơn. Độ lớn cung thứ nhất thấp, thể hiện độ dẫn điện của màng sơn do sự có mặt của bột kẽm. Ta thấy sau 14 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3 % giá trị tổng trở của các mẫu chứa nano silica cao hơn mẫu không chứa nano silica. Trong các mẫu chứa nano silica, mẫu chứa 2 % nano silica có giá trị tổng trở cao hơn 2 mẫu còn lại.

Từ phổ tổng trở, giá trị modun tổng trở tại 10 mHz ($Z_{10\text{mHz}}$) được xác định để đánh giá độ bền ăn mòn của màng sơn. Sự thay đổi giá trị $Z_{10\text{mHz}}$ của các mẫu được trình bày trên hình 5.

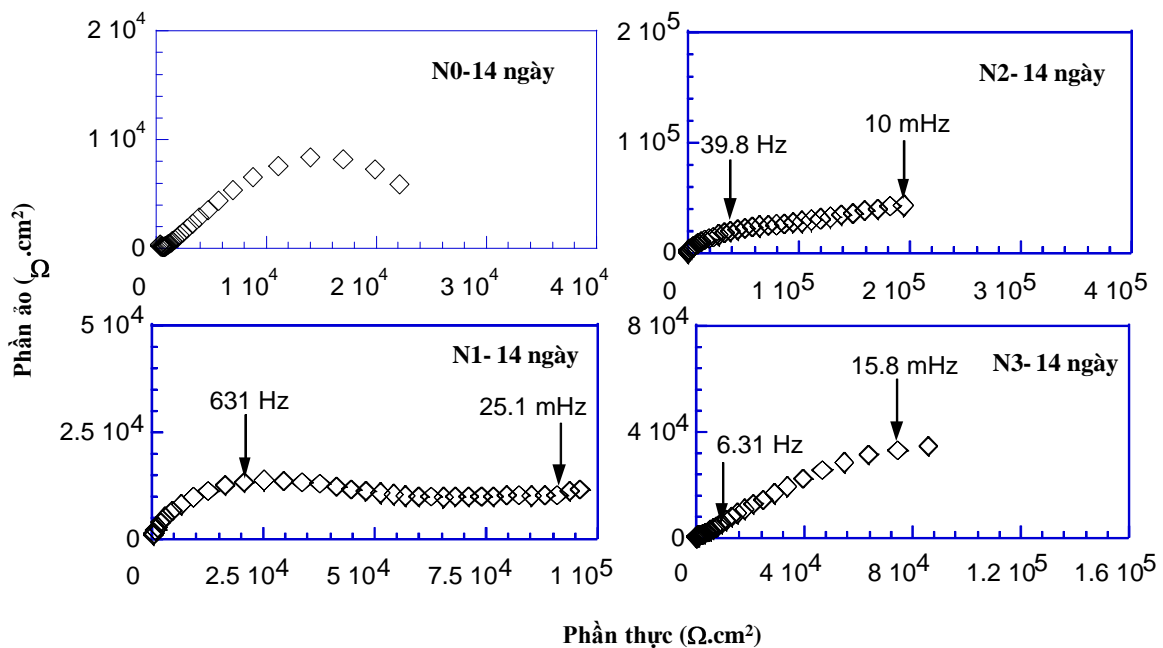
Kết quả trên hình 5 cho thấy, giá trị $Z_{10\text{mHz}}$ ban đầu của các mẫu không khác nhau nhiều. Sau 2 ngày

đầu ngâm trong dung dịch NaCl 3 % tăng, giá trị $Z_{10\text{mHz}}$ của các mẫu chứa nano silica giảm nhẹ, sau đó tăng mạnh khi thời gian ngâm tăng lên 14 ngày, sau đó giữ ổn định. Giá trị $Z_{10\text{mHz}}$ của mẫu N0 tăng mạnh trong 7 ngày ngâm sau đó giữ ổn định.

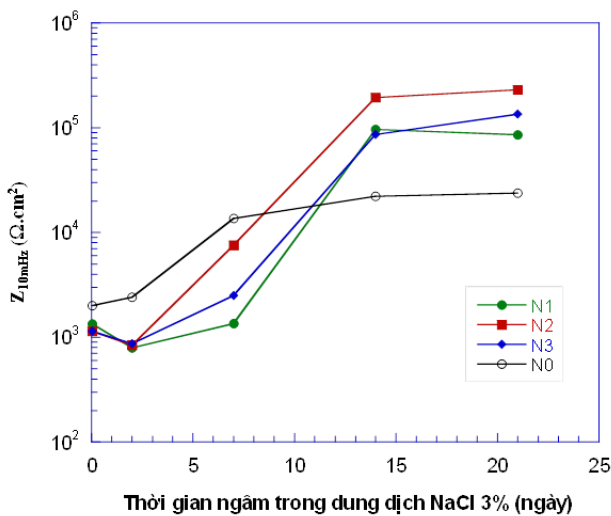
Sự giảm giá trị $Z_{10\text{mHz}}$ là do sự ngấm chất điện li vào màng sơn, trong giai đoạn đầu, màng sơn bảo vệ theo cơ chế catốt. Sự tăng giá trị $Z_{10\text{mHz}}$ có thể được giải thích do các sản phẩm ăn mòn kẽm tạo thành bịt kín các lỗ rỗng trong màng sơn, hoặc tạo lớp bảo vệ trên nền thép. Các kết quả này phù hợp với kết quả đo thể ăn mòn của các mẫu trong giai đoạn đầu. Sau 21 ngày ngâm trong dung dịch điện li, giá trị $Z_{10\text{mHz}}$ của 3 mẫu chứa nano silica không khác nhau nhiều, cao hơn hẳn mẫu N0 không chứa nano silica. Khi

thời gian ngâm trong dung dịch tăng, cơ chế bảo vệ của màng sơn không chỉ có cơ chế bảo vệ catốt và còn có cơ chế che chắn, vì vậy sự có mặt của nano silica đã có tác dụng tăng khả năng che chắn, do đó tăng khả năng bảo vệ của màng sơn giàu kẽm. So sánh các mẫu chứa nano silica, mẫu N2 chứa 2 % nano silica có giá trị $Z_{10\text{mHz}}$ cao nhất sau đó đến mẫu N3 chứa 3 % nano silica, mẫu N1 chứa 1 % nano silica có giá trị $Z_{10\text{mHz}}$ thấp nhất.

Kết hợp các kết quả đo thể ăn mòn và tổng trở cho thấy nano silica ở nồng độ 2 % có tác dụng khả năng bảo vệ catốt của màng sơn trong thời gian 7 ngày đầu thử nghiệm, đồng thời đối với thời gian thử nghiệm dài đã tăng khả năng bảo vệ của màng sơn giàu kẽm.



Hình 4: Phổ tổng trở của các màng sơn sau 14 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3 %



Hình 5: Sự biến đổi giá trị $Z_{10\text{mHz}}$ của các mẫu theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3 %

3.3. Độ bám dính của màng sơn

Kết quả đo độ bám dính trình bày trong bảng 1 cho thấy, sự có mặt của nano silica không ảnh hưởng nhiều đến độ bám dính của màng sơn. Trong ba nồng độ nano silica khảo sát thì nồng độ nano silica 2 % cho màng sơn có độ bám dính cao nhất (1,1 N/mm²), tiếp theo là mẫu N1 (1,0 N/mm²) và mẫu N3 (0,9 N/mm²).

Bảng 1: Kết quả đo độ bám dính của các màng sơn

Mẫu	Độ bám dính (N/mm ²)
N0	1,0
N1	1,0
N2	1,1
N3	0,9

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo và đánh giá tính chất bảo vệ của màng sơn giàu kẽm chứa 85 % bột kẽm trên cơ sở epoxy với 3 tỉ lệ nano silica khác nhau (1, 2 và 3 %) bằng phương pháp tổng trở điện hóa và đo bám dính. Các kết quả thu được cho thấy nano silica có tác dụng tăng khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn giàu kẽm, nồng độ nano silica 2 % cho màng sơn có khả năng bảo vệ chống ăn mòn và độ bám dính cao nhất.

Lời cảm ơn. Công trình được hoàn thành với sự tài trợ của Bộ Khoa học và Công nghệ, đề tài mã số KC.02.02 /11-1.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. M. Pereyra, C. A. Giudice, L. Ks. Herrera, F. Echeverría, J. G. Castaño. *Tripigmented anticorrosive coatings based on lamellar zinc as inhibitor*, Surface Coatings International Part B Coatings Transactions, **89(3)**, 245-249 (2006).
2. Pereyra A. M. and Giudice C. A. *Shaped for performance: the combination of lamellar zinc and mica improves the efficiency of zinc-rich primers*, European Coatings Journal, **9**, 40-45 (2007).
3. R. J. Brodd, V. E. Leger, A. J. Bard (Eds.), *Encyclopedia of Electrochemistry of The Elements*, Marcel Decker, New York, **6**, 35 (1976).
4. Ross TK, Wolstenholme J. *Anti-corrosion properties of zinc dust paints*, Corros. Sci., **17(4)**, 341-51 (1977).
5. C. G. Munger, L. D. Vincent. *Corrosion Prevention by Protective Coatings*, second ed., NACE 1999.
6. Andras Gergelya, Imre Bertoti, Tamas Torok, Eva Pfeifer, Erika Kalman. *Corrosion protection with zinc-rich epoxy paint coatings embedded with various amounts of highly dispersed polypyrrole-deposited alumina monohydrate particles*, Progress in Organic Coatings, **76**, 17-32 (2013).
7. Trịnh Anh Trúc, Nguyễn Thùy Dương, Tô Thị Xuân Hằng. *Tổng hợp nano silica hybrid sử dụng như chất ức chế ăn mòn cho lớp phủ hữu cơ trên nền thép carbon*, Tạp chí Hóa học, **47(4A)**, 738-741 (2009).
8. Trịnh Anh Trúc, Nguyễn Thị Thủy, Lương Thị Ánh Tuyết, Tô Thị Xuân Hằng. *Tổng hợp và biến tính nanosilica sử dụng như chất ức chế ăn mòn cho lớp phủ epoxy*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **48(3A)**, 110-115 (2010).
9. C. M. Abreu, M. Izquierdo, P. Merino, X. R. Novoa, C. Perez. *A new approach to the determination of the cathodic protection period in zinc-rich paints*, Corrosion, **55(12)**, 1173-1181 (1999).

Liên hệ: **Tô Thị Xuân Hằng**

Viện Kỹ thuật nhiệt đới

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: ttxhang@itt.vast.vn.