

# Ảnh hưởng của một số phụ gia đến tính chất của sơn từ dung dịch Aluminum Phosphate

- La Thị Thái Hà
- Phan Quốc Phú

Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 11 tháng 08 năm 2014, nhận đăng ngày 03 tháng 09 năm 2014)

## TÓM TẮT

Bài báo đề cập đến việc khảo sát ảnh hưởng của  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$  và  $TiO_2$  trong công thức sơn với thành phần chất kết dính là dung dịch aluminum phosphate. Khả năng chống rỉ của hệ sơn được đánh giá qua việc đánh giá các tính chất cơ lý đồng thời cũng khảo sát về khả năng chịu ăn mòn điện hóa của các màng sơn. Kết quả cho thấy, những

tính chất cơ lý của màng sơn tốt hơn khi có sự tham gia của  $Ti_2O$ , trong khi đó hiệu quả chống ăn mòn thì vai trò của  $ZnO$  rất quan trọng. Do đó để có công thức sơn chống rỉ thỏa mãn các yêu cầu đặt ra thì ta phải kết hợp đồng thời cả hai thành phần này trong đơn pha chế.

**Từ khóa:** sơn chống rỉ, sunphat nhôm, ăn mòn điện hóa, phụ gia

## MỞ ĐẦU

Việc nghiên cứu sử dụng những loại sơn thân thiện môi trường (hệ nước) trên cơ sở polymer hữu cơ như: hệ acrylic, copolymer acrylic-styrene...cũng đã có những bước phát triển mạnh trong lĩnh vực xây dựng. Tuy nhiên, việc nghiên cứu và sử dụng hệ polymer vô cơ để làm sơn nước chưa có nhiều sản phẩm trên thị trường, nhất là sơn bảo vệ kim loại.

Lớp phủ phosphate là lớp lót chủ yếu cho lớp sơn bảo vệ trong công nghệ chế tạo các sản phẩm thép như: ô tô, xe máy, xe đạp... Lớp phosphate tạo liên kết hóa học với kim loại nền và bản chất vật lý của nó sẽ tạo cơ sở cho lớp sơn bền, chắc.

Dung dịch phosphate hóa sử dụng trong công nghiệp thường là các dung dịch loãng của kẽm phosphate, mangan phosphate, kẽm - sắt

phosphate, kẽm - mangan phosphate, mangan - sắt phosphate, kẽm - canxi phosphate.

Việc nghiên cứu sử dụng aluminum phosphate làm chất kết dính cho vật liệu hạt hay sợi và màng phủ bảo vệ kim loại với sự tham gia của silica<sup>[1]</sup> cũng đã có những kết quả nhất định. Bên cạnh aluminum phosphate<sup>[2]</sup> dùng làm gạch chịu lửa, gốm sứ chịu nhiệt hay một số ứng dụng kỹ thuật khác đã được công ty Cfb.Bundenheim nghiên cứu. Những tổ hợp hay chất tạo màng từ aluminum phosphate với các thành phần khác nhau đã được nghiên cứu trên một số nền kim loại thông qua việc đánh giá các tính chất cơ lý, điện hóa<sup>[3]</sup>.

Một số nghiên cứu về aluminum phosphate dùng làm sơn chịu nhiệt, chống cháy<sup>[4]</sup> đã công bố. Tuy nhiên, việc sử dụng aluminum phosphate làm sơn chống rỉ với giá thành rẻ và thân thiện

môi trường chưa thấy được đề cập. Do đó, trong bài báo này chúng tôi bước đầu khảo sát xây

dựng công thức sơn trên cơ sở dung dịch aluminum phosphate.

## THỰC NGHIỆM

### Nguyên liệu

- Aluminum dihydrophosphate: hàm lượng chất không bay hơi: 52,7%; Độ nhớt: 50 Cp (ở 25°C), tỉ trọng: 1,488<sup>[5]</sup>
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 69,8÷70,1%; Xinglong
- Titan dioxide (TiO<sub>2</sub>): Hàm lượng: 99,0%; Xinglong (Trung Quốc)
- ZnO: Khối lượng riêng: 5,61 g/cm<sup>3</sup>; Xinglong (Trung Quốc)
- Cao lanh: Bình Thuận
- Bentonit: Bình Thuận

### Quy trình tạo mẫu sơn

- Sau khi cho tất cả các chất vào, khuấy ổn định ở 1000 vòng/phút trong vòng 1 giờ với cánh khuấy đĩa nghiền.
- Ủ trong điều kiện bình thường trong vòng 24 - 48 giờ.
- Chuyển qua giai đoạn nghiền với mục đích tạo sơn có độ mịn nhất định.
- Đánh giá độ mịn và độ nhớt của sản phẩm sau khi nghiền.
- Xử lý bề mặt mẫu thép theo đúng tiêu chuẩn.
- Dùng chổi sơn đều lên bề mặt kim loại.

### Các phương pháp đánh giá

- Đo bề dày màng: Máy đo PCE.CT 28. Độ bền va đập: theo tiêu chuẩn TCVN 2100-1: 2007

- Độ bền uốn theo tiêu chuẩn ASTM 1737. Thời gian khô bề mặt của màng sơn: Theo tiêu chuẩn TCVN 2096 - 1993. Độ cứng của màng sơn theo tiêu chuẩn ASTM D 3363 - 29

- Khả năng chống ăn mòn của màng sơn theo lý thuyết ngoại suy Tafel: Máy đo Solartron ở phòng thí nghiệm ăn mòn và xử lý bề mặt. Sử dụng phần mềm Cview 2 để đọc và xử lý số liệu.

### Nội dung nghiên cứu

#### *Đánh giá các tính chất cơ lý của màng sơn theo các đơn khác nhau*

Các mẫu khảo sát được hình thành theo các đơn ở bảng 1 và bảng 2 theo ký hiệu mẫu như sau:

**Fe.x-Zn.y-Ti.z:** với x, y, z là tỷ lệ phần trăm của Fe, Zn, Ti tính theo khối lượng nhựa sử dụng.

#### *Đánh giá khả năng chống ăn mòn điện hóa*

Điện cực mẫu khảo sát làm bằng thép cacbon, được sơn phủ kín và đạt được bề dày 50÷60 μm và khô hoàn toàn trong vòng 7 ngày trước khi đi đo.

Điện cực được giữ cố định bằng epoxy trong ống nhựa PVC, diện tích tiếp xúc của tấm thép với dung dịch NaCl (3%) đo là 1cm<sup>2</sup>.

Điện cực đối phải được rửa nhiều lần bằng nước thường và nước cất.

**Bảng 1.** Khảo sát tỉ lệ của Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và ZnO đến tính chất cơ lý của màng sơn

| Ký hiệu Mẫu                    | Fe.27-Zn.3 | Fe.25-Zn.5 | Fe.23- Zn.7 |
|--------------------------------|------------|------------|-------------|
| Nhựa                           | 100        | 100        | 100         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 27         | 25         | 23          |
| ZnO                            | 3          | 5          | 7           |
| Bentonit                       | 7,5        | 7,5        | 7,5         |
| Cao lanh                       | 7,5        | 7,5        | 7,5         |
| NaNO <sub>2</sub>              | 1          | 1          | 1           |

**Bảng 2.** Khảo sát tỉ lệ của Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO và TiO<sub>2</sub> đến tính chất cơ lý của màng sơn

| Ký hiệu Mẫu                        | Fe.20-Ti.10 | Fe.20-Zn.3-Ti.7 | Fe.20-Zn.5-Ti.5 |
|------------------------------------|-------------|-----------------|-----------------|
| Nhựa                               | 100         | 100             | 100             |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>20</b>   | <b>20</b>       | <b>20</b>       |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | <b>10</b>   | <b>7</b>        | <b>5</b>        |
| <b>ZnO</b>                         | <b>0</b>    | <b>3</b>        | <b>5</b>        |
| Bentonic                           | 7,5         | 7,5             | 7,5             |
| Cao lanh                           | 7,5         | 7,5             | 7,5             |
| NaNO <sub>2</sub>                  | 1           | 1               | 1               |

**KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN****Đánh giá các tính chất cơ lý của màng sơn****Theo tỉ lệ của Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và ZnO**

Khi hàm lượng Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> giảm, hàm lượng ZnO tăng thì độ bền va đập của màng sơn tăng lên, độ bền uốn, độ bám dính cũng tăng lên.

Khi hàm lượng Fe<sup>2+</sup> trong dung dịch phosphate cao, trong lớp phủ xuất hiện pha tinh thể Fe<sub>3</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (Fe-hureaulite) có cấu trúc thô xốp và có độ bền kém làm giảm khả năng bảo vệ

của lớp sơn. Kết quả cho thấy, tính chất bền va đập sẽ bị giảm khi tăng hàm lượng oxit sắt. Trong khi đó, ZnO sẽ tạo ra một số pha: hopeite Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, phosphophyllite FeZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O. Hai pha trên giúp cho màng sơn bám dính trên bề mặt kim loại nền tốt hơn.

**Bảng 3:** Kết quả tính chất cơ lý của màng sơn theo các thành phần Fe và ZnO

| Ký hiệu Mẫu                  | Fe.25-Zn.5 | Fe.23-Zn.7 | Fe.27-Zn.3 |
|------------------------------|------------|------------|------------|
| Độ nhớt (cp)                 | 1050       | 1240       | 860        |
| Bề dày trung bình( $\mu m$ ) | 59,85      | 61,94      | 59,37      |
| Va đập (kg.cm)               | <b>10</b>  | <b>15</b>  | <b>5</b>   |
| Bền uốn (mm)                 | 2          | 2          | 3          |
| Bám dính (%)                 | 100        | 100        | 98         |
| Độ cứng bút chì              | 6H         | 6H         | 6H         |
| Thời gian khô bề mặt(phút)   | 10         | 10         | 13         |

### Theo tỉ lệ của $Fe_2O_3$ , ZnO và $TiO_2$

Bảng 4 cho thấy, các yếu tố về độ bền uốn, bám dính và độ cứng bút chì đều tương đương nhau. Tuy nhiên, có sự khác biệt rõ rệt về độ bền va đập. Những mẫu Fe-Zn có độ bền va đập rất kém, các mẫu có  $TiO_2$  đã cải thiện được độ bền va đập và mẫu **Fe.20-Zn.3-Ti.7** đạt được tính chất cơ lý tốt.

Có thể lý giải sự khác biệt này là do trong hỗn hợp sơn có mặt của ZnO và  $TiO_2$  đã giúp cho khả năng che phủ và độ bám dính của màng được tăng lên nhờ sự xuất hiện của pha hopeite  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , phosphophyllite  $FeZn_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  và tính chất trợ phủ đặc trưng của  $TiO_2$ .

**Bảng 4.** Kết quả tính chất cơ lý của màng sơn theo các thành phần Ti và ZnO

| Ký hiệu Mẫu                   | Fe.20-Zn.5-Ti.5 | Fe.20-Zn.3-Ti.7 | Fe.20-Zn.0-Ti.10 |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Độ nhớt (cp), ở 25°C          | 920             | 860             | 560              |
| Bề dày trung bình ( $\mu m$ ) | 58,20           | 56,99           | 57,26            |
| Va đập (kg.cm)                | 40              | 45              | 50               |
| Bền uốn (mm)                  | 2               | 2               | 2                |
| Bám dính (%)                  | 100             | 100             | 100              |
| Độ cứng bút chì               | 6H              | 6H              | 6H               |
| Thời gian khô bề mặt (phút)   | 12              | 11              | 12               |

### Đánh giá khả năng chống ăn mòn điện hóa

So sánh khả năng ăn mòn điện hóa của các mẫu khảo sát Fe.27-Zn.3; Fe.23-Zn.7; và so sánh với sơn chống rỉ hệ alkyd được sử dụng ngoài thị trường (kí hiệu mẫu: HC-A).

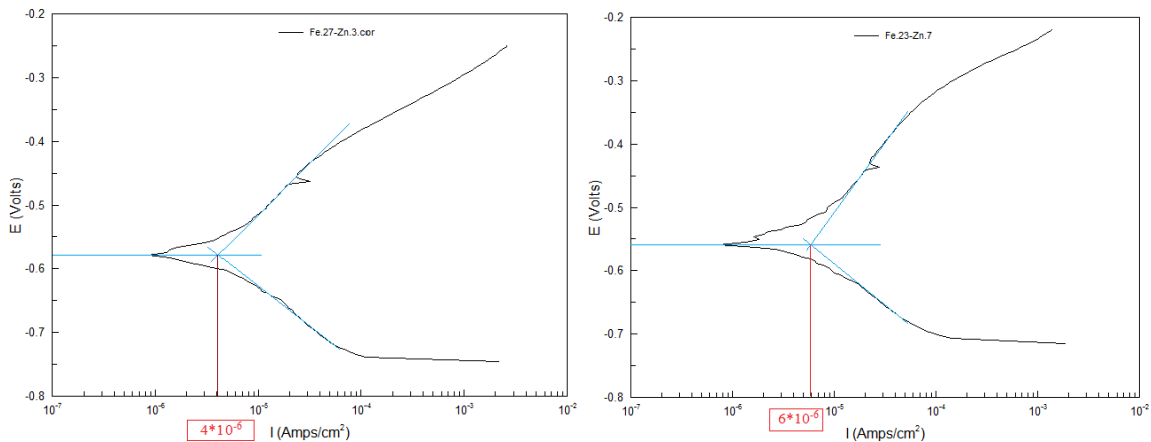
**Chỉ có sự tham gia của ZnO và  $Fe_2O_3$**

- Mật độ dòng ăn mòn mẫu Fe.27-Zn.3:

$$i_{\text{corr}} (\text{Fe.27-Zn.3}) = 4 \times 10^{-6} \text{ (A/cm}^2\text{)} \\ = 4 \times 10^{-3} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$$

- Mật độ dòng ăn mòn mẫu Fe.23-Zn.7:

$$i_{\text{corr}} (\text{Fe.23-Zn.7}) = 6 \times 10^{-6} \text{ (A/cm}^2\text{)} \\ = 6 \times 10^{-3} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$$



**Hình 1.** Kết quả đo điện hóa của mẫu Fe.27-Zn.3 và Fe.23-Zn.7

Có sự tham gia của cả ZnO và TiO<sub>2</sub> với Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- Mật độ dòng ăn mòn của mẫu Fe.20-Zn.3-Ti.7:

$$i_{\text{corr(Fe.20-Zn.3-Ti.7)}} = 4 \times 10^{-6} \text{ (A/cm}^2\text{)}$$

$$= 4 \times 10^{-3} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$$

- Mật độ dòng ăn mòn của mẫu Fe.20-Zn.5-Ti.5:

$$i_{\text{corr (Fe.20-Zn.5-Ti.5)}} = 8 \times 10^{-6} \text{ (A/cm}^2\text{)}$$

$$= 8 \times 10^{-3} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$$

- Mật độ dòng ăn mòn của mẫu HC-A:

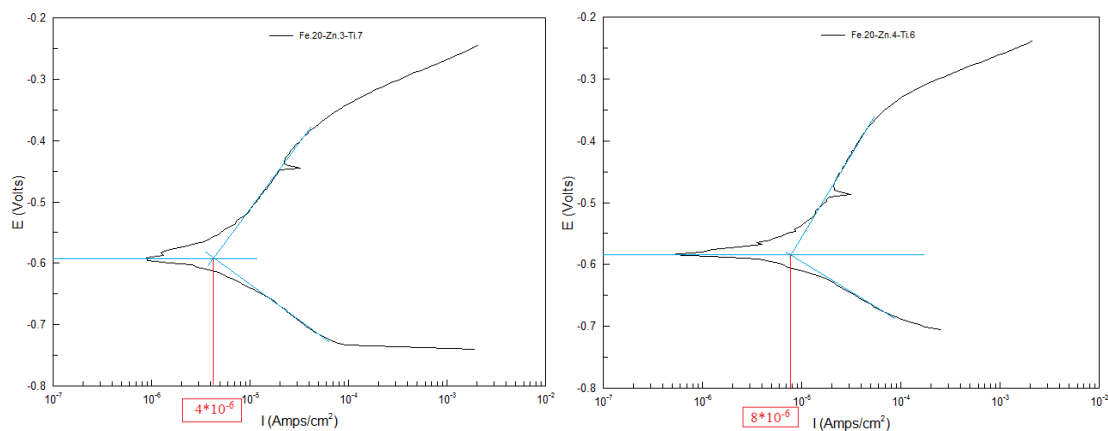
$$i_{\text{corr (HC-A)}} = 8 \times 10^{-6} \text{ (A/cm}^2\text{)}$$

$$= 8 \times 10^{-3} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$$

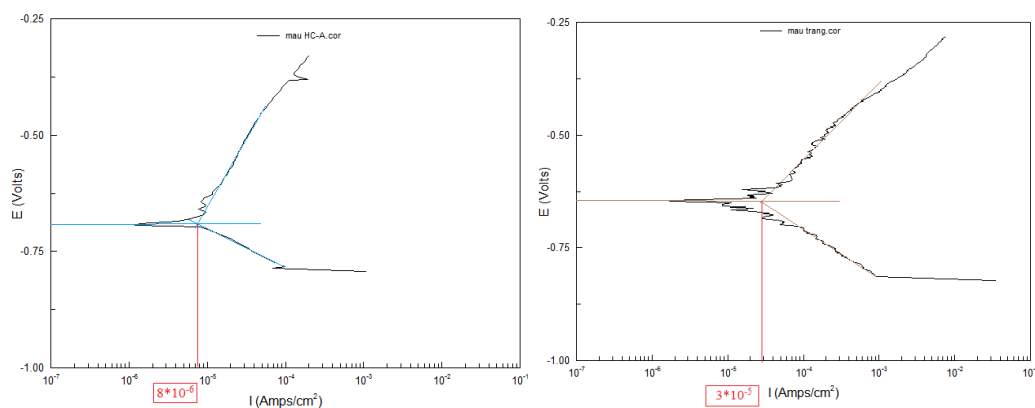
- Mật độ dòng ăn mòn của mẫu trắng

$$i_{\text{corr (mẫu trắng)}} = 3 \times 10^{-5} \text{ (A/cm}^2\text{)}$$

$$= 3 \times 10^{-2} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$$



Hình 2. Kết quả đo điện hóa của mẫu Fe.20-Zn.3-Ti.7 và Fe.20-Zn.5-Ti.5



Hình 3. Kết quả đo điện hóa của mẫu HC-A và mẫu trắng

### So sánh kết quả ăn mòn của các mẫu khảo sát

Ta có công thức tính tốc độ ăn mòn:

$$\begin{aligned} \bullet V_{\text{corr}} &= K_1 \cdot \left( \frac{i_{\text{corr}}}{d} \right) \cdot EW \text{ (mm/năm)} \\ \bullet \frac{V_{\text{corr(mẫu trắng)}}}{V_{\text{corr(Fe.27-Zn.3)}}} &= \frac{i_{\text{corr(mẫu trắng)}}}{i_{\text{corr(Fe.27-Zn.3)}}} \\ &= \frac{3 \times 10^{-2}}{4 \times 10^{-3}} = 7,5 \\ \bullet \frac{V_{\text{corr(mẫu trắng)}}}{V_{\text{corr(Fe.23-Zn.7)}}} &= \frac{i_{\text{corr(mẫu trắng)}}}{i_{\text{corr(Fe.23-Zn.7)}}} = \frac{3 \times 10^{-2}}{6 \times 10^{-3}} = 5 \\ \bullet \frac{V_{\text{corr(mẫu trắng)}}}{V_{\text{corr(Fe.20-Zn.3-Ti.7)}}} &= \frac{i_{\text{corr(mẫu trắng)}}}{i_{\text{corr(Fe.20-Zn.3-Ti.7)}}} \\ &= \frac{3 \times 10^{-2}}{4 \times 10^{-3}} = 7,5 \\ \bullet \frac{V_{\text{corr(mẫu trắng)}}}{V_{\text{corr(Fe.20-Zn.3-Ti.7)}}} &= \frac{i_{\text{corr(mẫu trắng)}}}{i_{\text{corr(Fe.20-Zn.3-Ti.7)}}} \\ &= \frac{3 \times 10^{-2}}{8 \times 10^{-3}} = 3,75 \\ \bullet \frac{V_{\text{corr(mẫu trắng)}}}{V_{\text{corr(HC-A)}}} &= \frac{i_{\text{corr(mẫu trắng)}}}{i_{\text{corr(HC-A)}}} = \frac{3 \times 10^{-2}}{8 \times 10^{-3}} \\ &= 3,75 \end{aligned}$$

### KẾT LUẬN

Thành phần của các phụ gia là  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  và  $\text{TiO}_2$  trong công thức sơn chống rỉ đã ảnh hưởng rất nhiều đến các tính chất của màng sơn. Thông qua việc khảo sát chống ăn mòn điện hóa bằng phương pháp ngoại suy Tafell, ta thấy khả năng chống ăn mòn trong hệ sơn có 27%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  và 3%  $\text{ZnO}$  bằng với hệ 20%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3%  $\text{ZnO}$  và 7%  $\text{TiO}_2$  nhưng đồng thời cao hơn hẳn so với hệ sơn chống rỉ alkyd ngoài thị trường làm đối chứng. Tuy nhiên, độ bền va đập của mẫu Fe.20-

Suy ra tốc độ ăn mòn theo thứ tự sau:

$$\begin{aligned} V_{\text{corr (mẫu trắng)}} &> V_{\text{corr (Fe.20-Zn.5-Ti.5)}} = V_{\text{corr (HC-A)}} > \\ V_{\text{corr (Fe.23-Zn.7)}} &> V_{\text{corr (Fe.27-Zn.3)}} = V_{\text{corr (Fe.20-Zn.3-Ti.7)}} \end{aligned}$$

Do tốc độ ăn mòn của hai mẫu Fe.20-Zn.3-Ti.7 và Fe.27-Zn.3 bằng nhau và nhỏ nhất cho nên khả năng chống ăn mòn của hai mẫu này là tốt nhất.

Khả năng chống ăn mòn của các mẫu Fe-Zn sẽ tốt hơn mẫu Fe-Ti, qua đó cho thấy tác dụng của hàm lượng  $\text{ZnO}$  có trong dung dịch sơn là làm tăng khả năng chống ăn mòn giúp cho màng sơn bảo vệ được nền thép lâu hơn. Vì  $\text{ZnO}$  phản ứng với bề mặt nền thép để làm khô màng sơn, ngay lúc đó sẽ tạo ra pha hopeite giúp tăng khả năng cách điện của màng sơn làm cho khả năng chống ăn mòn của màng sơn tăng lên

Có ba mẫu sơn hệ aluminumdi-hydro phosphate cho tính chất chống ăn mòn tốt hơn sơn hữu cơ hệ alkyd.

Zn.3-Ti.7 lớn hơn Fe.27-Zn.3. Do đó, cần phải lưu ý đến tương tác của các thành phần trong đơn pha chế với những tỉ lệ nhất định để có một công thức sơn tốt nhất.

### ACKNOWLEDGEMENT

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ đề tài mã số C2014-20a-01.

# Effect of some additives to the properties of paint from aluminum phosphate solution

- La Thi Thai Ha
- Phan Quoc Phu

University of Technology, VNU-HCM

## ABSTRACT

*This paper describes the effects of  $Fe_2O_3$ , ZnO and  $TiO_2$  in paint formulations with a binder component is aluminum phosphate solution. Through the evaluation of the mechanical properties as well as investigation on ability to resist electrochemical corrosion of the base film,*

*we could assess the ability of anti-corrosion coating system. The results showed that the mechanical properties of the coating were better with the participation of  $Ti_2O$ . In term of the effectiveness of corrosion resistance, the role of ZnO is very important.*

**Key word:** anti-corrosion coating, aluminium phosphate, electrochemical corrosion, additive

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. D.D.L.Chung, Review acid aluminium phosphate for binding and coating of materials, *Journal of materials science*, 38, 2785-2791, (2003).
- [2]. Ralf.Giskow, JorgLind, Erwin Schmidt, The variety of phosphates for refractory and technical applications by the example of aluminium phosphates, *Chemische Fabrik*, Budeheim KG, D-55257 Budeheim.
- [3]. Uniter states patent; Aluminium phosphate compounds, coating, related composites and applications; US 8,021,758B2; Sep.20.2011.
- [4]. La Thế Vinh, Nguyễn Thị Hồng Phượng, Nguyễn Thế Dương, Trần Thị Thịnh, Khả năng chịu nhiệt và chống cháy của sơn vô cơ trên cơ sở polyme photphat nhôm, *Tạp chí Hóa Học*, T49(2ABC), Tr.809-814, (2011).