

NGHIÊN CỨU LỚP PHỦ BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN THÂN THIỆN MÔI TRƯỜNG TRÊN CƠ SỞ EPOXY VÀ AXIT INDOL-3 BUTYRIC

Đến Tòa soạn 11-9-2006

TRỊNH ANH TRÚC, BÙI TRẦN LƯỢNG, TÔ THỊ XUÂN HÀNG

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

The well documented toxicity and carcinogenicity of corrosion inhibitor pigments based on chromate salts has led to a considerable research effort to identify environmentally acceptable alternatives of equivalent efficiency. In this paper, indole-3 butyric acid (IBA) was used for the improvement of the corrosion performance of an epoxy coating applied on carbon steel. Corrosion resistance of the coated steel was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy. It was found that a small quantity (2%) of IBA significantly enhanced the protective properties of the epoxy coating by comparison with the pure epoxy. In addition, the adhesion test showed that IBA also improved the adhesion of the coating to the metal substrate.

I - MỞ ĐẦU

Bảo vệ chống ăn mòn cho kim loại bằng lớp phủ hữu cơ luôn được coi là phương tiện hữu hiệu nhất, khoảng 90% cấu kiện kim loại trên thế giới được bảo vệ bằng các lớp phủ hữu cơ. Trong quá trình vận hành, hầu hết các cấu kiện kim loại đều chịu va đập, mài mòn gây nên khuyết tật hoặc trầy xước. Các tác nhân ăn mòn như nước, oxy và các chất điện ly thường ngấm qua các khuyết tật đó gây bong rộp và phá hủy màng từ bên trong làm giảm đáng kể hiệu quả bảo vệ của màng. Để khắc phục vấn đề này, các hệ sơn phủ đều chứa các loại bột màu ức chế chống ăn mòn, có tác dụng tự hàn gắn các vết hư hỏng. Hiệu quả nhất trong các loại bột màu là các hợp chất cromat. Tuy nhiên, các hợp chất crom thường có độc tính cao, được xem như yếu tố nguy hiểm gây ô nhiễm đất và nguồn nước và việc sử dụng các hợp chất này đang dần phải loại bỏ. Đã có nhiều công trình nghiên cứu nhằm tìm ra các hợp chất mới thay thế cromat như sử dụng các bột màu không độc hại [1 - 3], sử dụng các chất ức chế ăn mòn gốc hữu cơ [4 - 6].

Đã có nhiều công trình công bố sử dụng các hợp chất dị vòng để ức chế ăn mòn thép cacbon cho các dung dịch tẩy rửa, hiệu quả ức chế ăn mòn của các hợp chất này cũng đã được ghi nhận [7 - 9]. Tuy nhiên, việc sử dụng các chất dị vòng trong lớp phủ hữu cơ vẫn còn bị hạn chế do khả năng hòa tan lớn của các chất này trong nước gây bong rộp màng.

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu sử dụng axit indole-3 butyric như một ức chế ăn mòn trong lớp phủ epoxy trên nền thép cacbon. Hợp chất này không độc hại, tan ít trong nước và thường được sử dụng như một chất kích thích tăng trưởng thực vật.

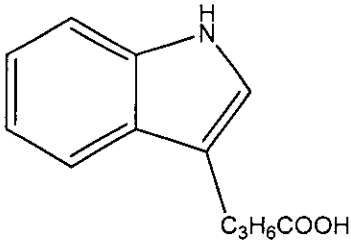
II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu

Nền kim loại nghiên cứu là thép cacbon XC35, kích thước 150 × 100 × 2 mm.

Chất tạo màng là nhựa epoxy Epon 828 và chất đóng rắn gốc amin Epikure 207, do hãng Herison (Đức) cung cấp.

Axit indole-3 butyric (IBA) là loại tinh khiết của hãng Sigma-Aldrich, có công thức cấu tạo như sau:



Hàm lượng IBA đưa vào màng epoxy là 2%.

2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp tổng trở: sử dụng hệ 3 điện cực, điện cực làm việc là tấm thép phủ màng sơn, điện cực so sánh là điện cực calomel, điện cực đối là lưới platin. Các phép đo được đặt ở chế độ đo tự động, quét từ tần số 100 kHz đến 10 mHz, trên máy Autolab PG30 (Hà Lan). Môi trường xâm thực là dung dịch NaCl 3%. Mỗi phép đo được tiến hành trên 3 mẫu để khẳng định khả năng lặp lại.

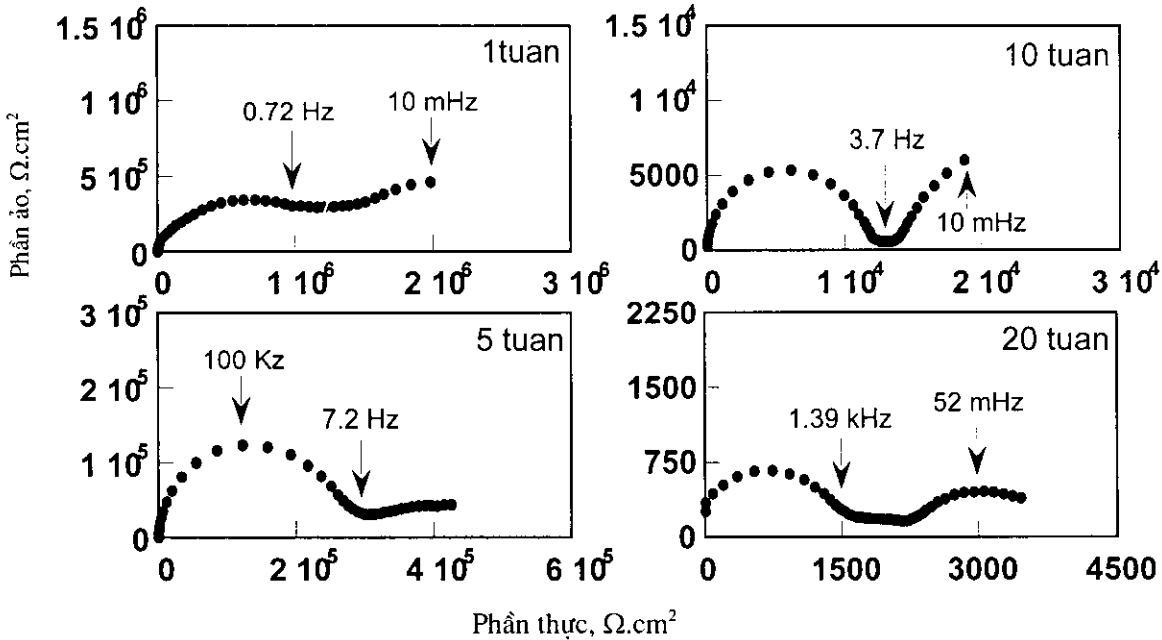
Đo bám dính: Khả năng bám dính của màng sơn được xác định trên dụng cụ Erichsen model 525 theo tiêu chuẩn ASTM D-4541. Độ bám dính được đo sau khi màng sơn đã khô hoàn toàn (khoảng 7 ngày sau khi tạo mẫu).

3. Chuẩn bị mẫu

Mẫu thép được làm sạch dầu mỡ bằng xà phòng, rửa sạch bằng nước và lau lại bằng dung môi xylene, rửa sạch bằng nước cất, etanol, sấy khô, sau đó tạo màng bằng phương pháp quay ly tâm trên máy Filmfuge 1110N (Sheen), chiều dày màng sau khi khô là 20 μ m.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

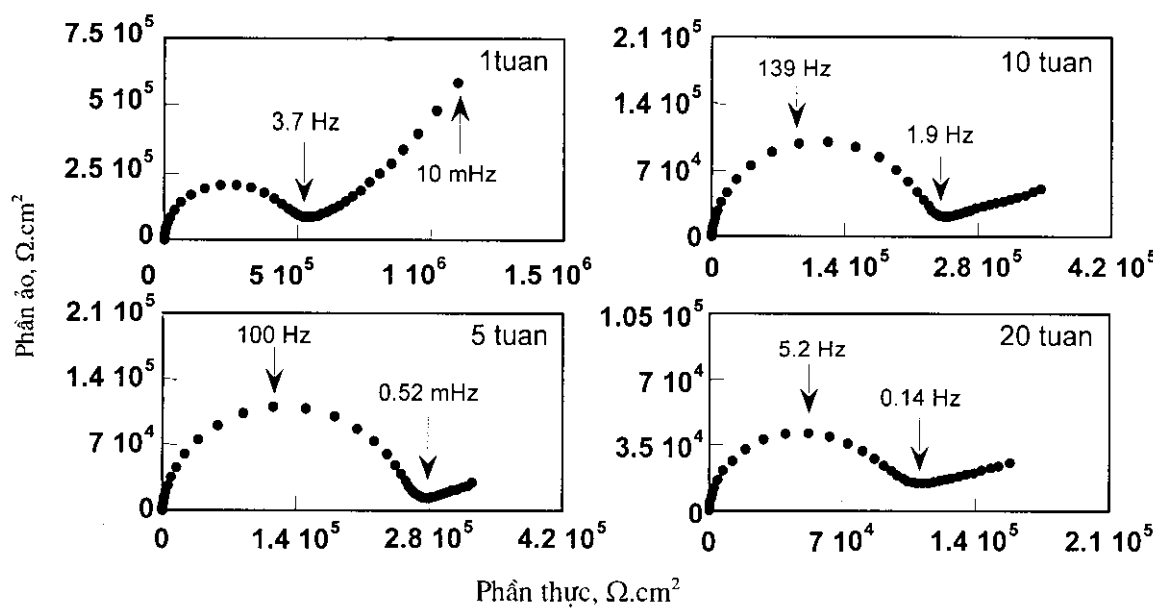
Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng epoxy có chứa IBA được đánh giá bằng phương pháp đo tổng trở điện hóa. Phổ tổng trở của các màng sơn được theo dõi theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3%. Trên hình 1 và 2 là phổ tổng trở của mẫu thép phủ màng epoxy và epoxy chứa IBA sau 1 tuần, 5 tuần, 10 tuần và 20 tuần ngâm trong dung dịch NaCl 3%.



Hình 1: Phổ tổng trở của tấm thép phủ màng epoxy sau các thời gian ngâm khác nhau trong dung dịch NaCl 3%

Quan sát các phổ tổng trở ta thấy:

Sau 1 tuần ngâm trong dung dịch NaCl 3%, phổ tổng trở của cả hai mẫu đã xuất hiện hai cung, cung ở tần số cao đặc trưng cho tính chất của màng sơn, cung ở tần số thấp đặc trưng cho quá trình ăn mòn trên bề mặt thép [10].



Hình 2: Phổ tổng trở của tấm thép phủ màng epoxy có chứa 2% IBA sau các thời gian ngâm khác nhau trong dung dịch NaCl 3%

Tuy nhiên, so sánh hình 1 và 2, dạng phổ và giá trị tổng trở của màng epoxy và epoxy chứa IBA khác nhau nhiều. Trong tuần đầu tiên, tổng trở của màng epoxy và epoxy chứa IBA gần như tương đương nhau. Sau đó, tổng trở của màng epoxy suy giảm liên tục theo thời gian ngâm mẫu, còn màng epoxy có chứa IBA suy giảm mạnh trong tuần đầu tiên sau đó giữ ổn định cho đến 140 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%. Trên thực tế, quan sát bề mặt thép qua màng ta thấy chỉ sau 5 tuần ngâm mẫu, bề mặt thép phủ màng epoxy đã có nhiều điểm gỉ, các vết gỉ này lan rộng và chuyển màu vàng nâu khi thời gian ngâm mẫu tăng.

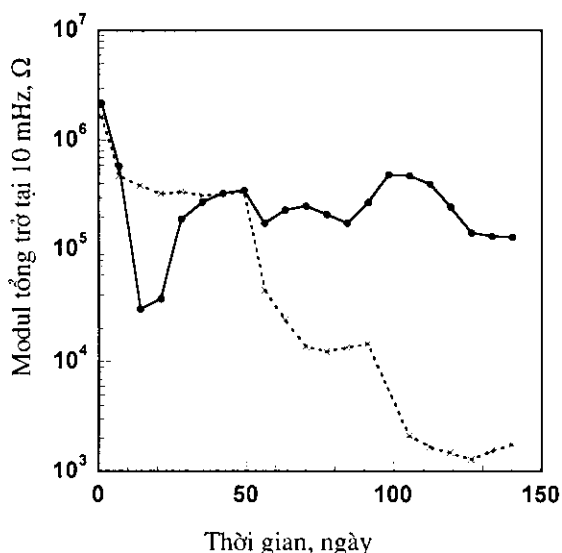
Đối với màng epoxy chứa IBA, ngay sau 1 tuần ngâm mẫu, phổ tổng trở có dạng đường thẳng Warburg ở vùng tần số thấp. Theo các tài liệu đã công bố, sự xuất hiện của dạng tổng trở Warburg thể hiện quá trình khuếch tán qua màng qua màng [11, 12]. Dạng Warburg này duy trì trong nhiều tuần, chứng tỏ màng có các lỗ rỗng rất nhỏ và không lan rộng. Quan sát bề mặt

thép qua màng thấy xuất hiện các chấm gỉ đen sau 10 tuần thử nghiệm. Thực tế những chấm gỉ này duy trì nhiều tuần không phát triển thêm.

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ chống ăn mòn thường được theo dõi qua sự biến thiên của modul tổng trở tại tần số xác định theo thời gian [13, 14].

Hình 3 trình bày biến thiên của modul tổng trở tại 10 mHz theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3%.

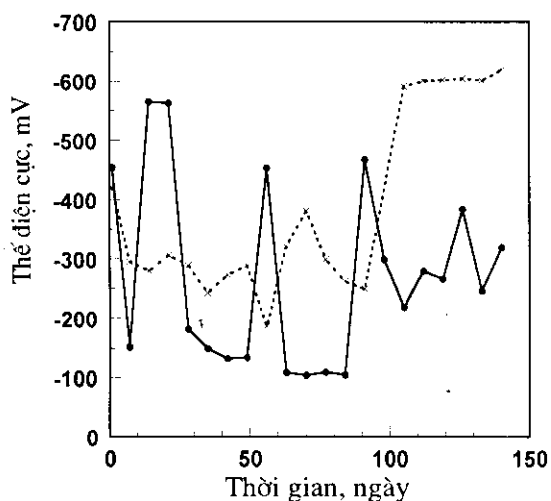
Theo hình 3, modul tổng trở của mẫu epoxy giảm chậm theo thời gian, sau đó ổn định đến 7 tuần và tiếp theo giảm liên tục. Thực tế, chỉ sau 7 tuần mẫu bị gỉ nhiều và chỉ sau 14 tuần đã lan rộng. Với mẫu epoxy có chứa IBA, tổng trở giảm mạnh trong vòng 2 tuần, có thể do màng có khuyết tật với sự có mặt của IBA. Sau đó tổng trở tăng nhanh trong 2 tuần và giữ ổn định ở giá trị tương đối cao cho đến 20 tuần. Sự gia tăng trở lại và ổn định của tổng trở thể hiện rõ ràng khả năng tự sửa chữa của màng khi có mặt chất ức chế ăn mòn IBA.



Hình 3: Modul tổng trở tại 10 mHz theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3% của mẫu thép phủ màng epoxy (x) và epoxy chứa 2% IBA (•)

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ cũng được theo dõi qua biến thiên của giá trị thế ăn mòn theo thời gian.

Hình 4 trình bày sự thay đổi của giá trị thế ăn mòn thép theo thời gian của thép phủ màng epoxy và epoxy chứa IBA.



Hình 4: Biến thiên của giá trị thế ăn mòn của thép phủ màng epoxy (x) và epoxy có chứa 2% IBA (•) theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3%

Đối với mẫu epoxy, giá trị thế ăn mòn ổn định hơn so với epoxy chứa IBA trong vòng 14 tuần đầu, sau đó chuyển dịch đột ngột về vùng catốt và giữ ổn định ở giá trị thế ăn mòn của thép trần trong dung dịch NaCl 3%.

Trái lại, giá trị thế ăn mòn của mẫu epoxy có chứa IBA dao động rất nhiều trong vòng 14 tuần giữa giá trị -550 và -100 mV, sau đó ổn định hơn ở vùng anốt (khoảng -250 mV). Sự thăng giáng bất thường của giá trị thế ăn mòn với sự có mặt của IBA trong màng có thể giải thích do hiệu ứng ức chế ăn mòn của IBA tại giao diện màng/kim loại. Ban đầu, sự có mặt của IBA gây nên khuyết tật trong màng làm nước và oxi dễ ngấm qua màng đến bề mặt kim loại. Điều này thể hiện ở đường thẳng Warburg ở vùng tần số thấp trên phổ tổng trở (hình 2). Khi phản ứng ăn mòn xảy ra tại giao diện màng/kim loại, IBA chiết suất từ trong màng và ức chế phản ứng ăn mòn làm cho bề mặt thép bị thụ động, thế ăn mòn chuyển dịch về vùng anốt.

Theo các công trình đã công bố trước đây về khả năng ức chế chống ăn mòn của các chất dị vòng nitơ cho thép cacbon, IBA có khả năng ức chế ăn mòn thép nhờ sự cho nhận điện tử giữa nguyên tử N giàu điện tử của IBA và các orbital d trống có mức năng lượng thấp của Fe trên bề mặt thép [15]. Mặt khác, nhóm cacboxylic trong phân tử IBA ngoài vai trò tăng độ phân cực của phân tử giúp cho IBA dễ dàng đến bề mặt thép còn có khả năng tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng thụ động thép nhờ tính chất ổn định pH [16].

Song song với đo tổng trở điện hóa, khả năng bám dính của màng trên nền thép cũng được khảo sát. Bảng 1 trình bày độ bám dính của màng epoxy và epoxy chứa IBA.

Bảng 1: Độ bám dính của màng epoxy và epoxy chứa IBA trên nền thép cacbon

Lớp phủ	Độ bám dính, N/mm ²
epoxy	3,7
epoxy + 2% IBA	4,7

Kết quả đo bám dính cho thấy sự có mặt của IBA làm tăng khả năng bám dính của màng lên bề mặt kim loại. Sự tăng bám dính này được giải

thích do sự có mặt của IBA tại giao diện màng/kim loại. Các kết quả này phù hợp với các kết quả đo tổng trở.

IV - KẾT LUẬN

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy với sự có mặt của indol-3 butyric axit đã được khảo sát bằng phương pháp đo tổng trở điện hóa. Các kết quả nghiên cứu cho thấy sự có mặt của IBA làm tăng khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy. Sự gia tăng này được giải thích do hiệu ứng ức chế ăn mòn của IBA tại giao diện màng/kim loại. Ngoài ra, sự có mặt của IBA trong màng epoxy cũng làm gia tăng đáng kể khả năng bám dính của màng trên bề mặt kim loại.

Lời cảm ơn: Các tác giả xin chân thành cảm ơn chương trình nghiên cứu cơ bản của Nhà nước đã hỗ trợ kinh phí để thực hiện công trình nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. I. Sekine, T. Kato. Journal of the Oil and Colour Chemist's Association, 9, 256 (1987).
2. Y. M. Abu Ayana, S. M. El-Sawy and S. H. Salah. Anti-Corrosion Method and Materials, 44, 6, 381 (1997).
3. M. Zubielewicz, E. Kaminska-Tarnawska, A. Kozłowska. Progress in Organic Coatings, 53, 276 (2005).
4. A. Braig. Progress in Organic Coatings, 34, 13 (1998).
5. F. Galliano, D. Landolt. Progress in Organic Coatings, 44, 217 (2005).
6. Trinh Anh Truc, N. Pebere, To Thi Xuan Hang, Y. Hervaud, B. Boutevin. Progress in Organic Coatings, 49, 130 (2004).
7. M. Bouklah, N. Benchat, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit. Materials Letters, 60, 1901 (2006).
8. E. A. Noor. Corrosion Science, 47, 33 (2005).
9. L. John Berchmans, V. Sivan, S. Venkata Krishna Iyer. Materials Chemistry and Physics, 98, 395 (2006).
10. L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade and H. Takenouti. Surf. Technol., 4, 237 (1976).
11. Y. Chen, T. Hong, M. Gopal, W. P. Jepson. Corrosion Science, 42, 979 (2000).
12. Liu Jianguo, Gong Gaoping, Yan Chuanwei. Electrochimica Acta, 50, 3320 (2005).
13. G. Bierwagen, D. Tallman, J. Li, L. He, C. Jeffcoate. Progress in Organic Coatings, 46, 148 (2003).
14. J. H. Park, G. D. Lee, A. Nishikata, T. Tsuru. Corrosion Science and Technology, 4, 1, 15 (2005).
15. F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée. J. Appl. Electrochem., 31, 41 (2001).
16. N. Ochoa, G. Baril, F. Moran and N. Pebere. Journal of Applied Electrochem., 32 497 - 504 (2002).