

SỬ DỤNG SÓNG SIÊU ÂM PHÂN TÁN HỖN HỢP HẠT ZnO-Fe CỠ NANO VÀO MÀNG PHỦ EPOXY ĐỂ CẢI THIẾN KHẢ NĂNG CHỐNG ẮN MÒN USING ULTRASONIC WAVE TO DISPERSER MIX-POWDER OF ZnO-Fe NANOPARTICLES INTO EPOXY COATING TO IMPROVE ANTI-CORROSION PROPERTIES

BÙI QUỐC BÌNH

Khoa Công trình, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

Email liên hệ: binhbq.ctt@vamaru.edu.vn

Tóm tắt

Bài báo này giới thiệu khái quát phương pháp và trình tự sử dụng sóng siêu âm phân tán hỗn hợp hạt ZnO-Fe cỡ nano vào màng phủ epoxy thuần. Các phân tích điện hóa mẫu thử trong những dung dịch có tính ăn mòn cao đã được tiến hành. Kết quả thí nghiệm cho thấy hỗn hợp hạt ZnO-Fe cỡ nano sau khi được biến tính bề mặt đã tương hợp tốt vào các lỗ rỗng trong màng epoxy, cải thiện rõ rệt khả năng chống ăn mòn của màng phủ, tốc độ ăn mòn giảm rõ rệt: đạt 8 lần với môi trường axit, xấp xỉ 34 lần với môi trường kiềm mạnh.

Từ khóa: Màng phủ epoxy, hạt nano, phương pháp Tafel, ZnO, Fe.

Abstract

In this paper, the method and procedure for preparation of using ultrasonic wave to disperse mix-powder of ZnO-Fe nanoparticles into pure epoxy coating are introduced generally. Some electrochemical analysis of specimens in aggressive corrosion solution have been carried out. Those results have shown that mix-powder of ZnO-Fe particles after surface modification were well added into pinhole in epoxy films and the anti-corrosion properties of coating were improved, corrosion rate were significantly reduced: 8 times in acidic solution, approximately 34 times in strong alkaline solution.

Keywords: Epoxy coating, nanoparticles, Tafel method, ZnO, Fe.

1. Mở đầu

Ăn mòn là một hiện tượng phổ biến đối với các cấu kiện làm bằng thép, hợp kim thép không có khả năng chống gỉ trong môi trường xâm thực như công trình thép, bê tông cốt thép xây dựng ở cửa sông ven

biển, bờ biển, hải đảo [1], các kết cấu công trình xướng mạ, dẹt nhuộm, chế biến thực phẩm,... [2]. Để bảo vệ cấu kiện thép, hợp kim thép trong môi trường có tính ăn mòn, trên thế giới hiện nay thường sử dụng các phương pháp như dùng thép có chất ức chế, thép hợp kim không gỉ, thép mạ kẽm và thép có màng phủ composite nền epoxy,... [1-3].

Sử dụng màng phủ composite nền epoxy (gọi tắt là màng epoxy) để chống ăn mòn cho cấu kiện thép, hợp kim thép đã có lịch sử phát triển hàng chục năm [3]. Để nâng cao khả năng chống ăn mòn cho loại màng này, một hàm lượng khoảng 1÷7% w/w (tỷ lệ khối lượng) bột sét hữu cơ (organobentonite) hoặc bột kim loại, ô-xit kim loại có như Zn, Fe, ZnO, SiO₂, Fe₂O₃, ZrO₂,... được trộn trực tiếp vào epoxy trước khi đóng rắn [4]. Chất gia cường tương hợp với nền epoxy làm gia tăng khả năng cản thấm dung dịch điện ly và tạo màng ô-xít bảo vệ thụ động cho thép nền. Tuy nhiên phương pháp này sử dụng lượng chất gia cường lớn, quy trình chế tạo phức tạp, đòi hỏi nhiều thiết bị hỗ trợ nên giá thành còn cao.

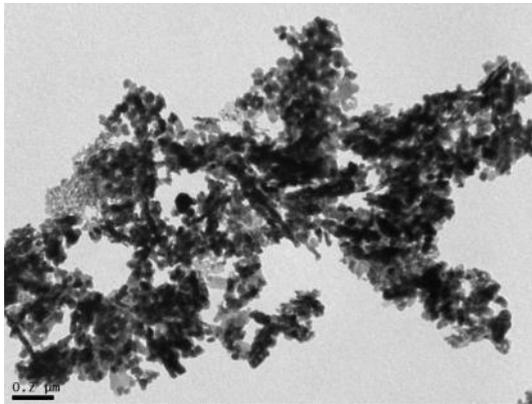
Xuất phát từ một đặc điểm là màng phủ epoxy sau khi hóa rắn còn tồn tại nhiều lỗ nhỏ li ti (pinhole), trong nghiên cứu này, các tác giả đã tiến hành sử dụng sóng siêu âm để phân tán các hạt ZnO-Fe kích cỡ nano sau khi được biến tính bề mặt vào màng phủ epoxy thuần nhằm cải thiện khả năng chống ăn mòn của màng epoxy trong các dung dịch ăn mòn: 5% w/w H₂SO₄, 5% vol. NaCl.

2. Phương pháp nghiên cứu

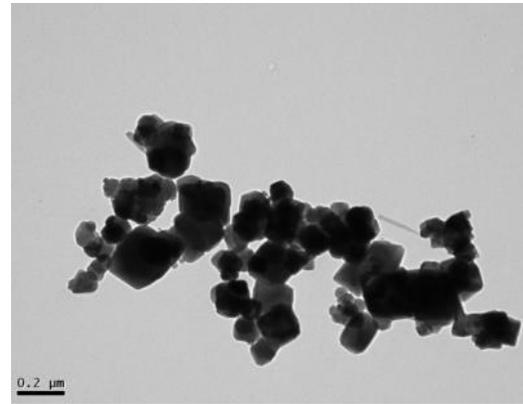
2.1. Vật liệu

Các thí nghiệm trong phần nghiên cứu này sử dụng thép Carbon thấp Q235 (tiêu chuẩn GB/T700-2006 - cơ lý tính tương đương với thép cốt bê tông CB240-T theo TCVN 1651-1:2018) làm mẫu thép nền. Epoxy sử dụng loại bisphenol A độ nhớt thấp (700÷1100mPas), có mã thương phẩm là GCC135, chất đóng rắn sử dụng loại gốc amine có mã thương phẩm là W93. Bột ZnO có kích cỡ hạt từ 20÷50nm. Chất biến tính bề mặt ô-xít được sử dụng

là 3-aminopropyltriethoxy silane có mã thương phẩm là KH550. Bột Fe cỡ hạt 60-80 (nm) được bảo quản khô không biến tính (Hình 1 và 2). Còn 90% vol. và Acetone đều dùng loại dung dịch hóa phân tích.



Hình 1. Ảnh hạt ZnO chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)



Hình 2. Ảnh hạt Fe chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)



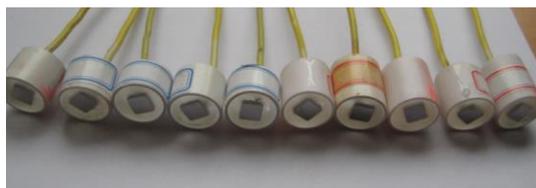
Hình 3. Trộn bột ZnO với chất biến tính



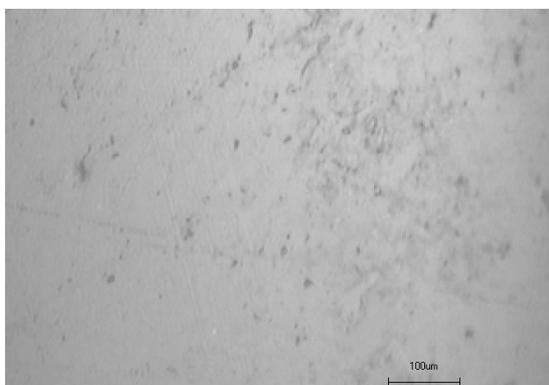
Hình 4. Phân ly ZnO khỏi hỗn hợp bằng máy ly tâm
 a) Các ống chứa hỗn hợp trong lồng máy;
 b) Máy ly tâm đang hoạt động.



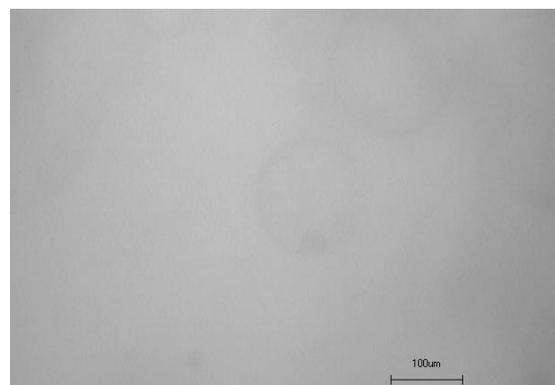
Hình 5. Các mẫu thép làm điện cực



Hình 6. Các điện cực sau khi chế tạo hoàn chỉnh



Hình 7. Ảnh chụp bằng kính hiển vi quang học độ phóng đại 800x của bề mặt mẫu PE



Hình 8. Ảnh chụp bằng kính hiển vi quang học độ phóng đại 800x của bề mặt mẫu EZF

kim loại được biến tính bề mặt. Phương pháp thường dùng hiện nay là biến tính bằng silane. Đầu tiên, cần một lượng ZnO chứa vào cốc thí nghiệm, cho vào cốc chứa một lượng cồn 90% vol. với khối lượng gấp 50 lần khối lượng ZnO. Đưa cốc chứa hỗn hợp vào bể siêu âm 35kHz để phát siêu âm phân rã trong 30'. Tiếp đến, một lượng KH550 có tỷ lệ 20% khối lượng của ô-xít được thêm vào cốc, trộn bằng máy trộn cơ học 2 cánh khuấy trong 1h với tốc độ 300rpm (vòng/phút) (Hình 3). Sau đó hỗn hợp được tiếp tục siêu âm trong 30'. Tiếp đến, hỗn hợp được phân ly bằng máy ly tâm để tách sản phẩm ô-xít đã biến tính bề mặt (Hình 4). Cuối cùng, sản phẩm được sấy chân không ở nhiệt độ 80°C trong 6h và 110°C trong 6h tiếp theo.

2.3. Chế tạo mẫu thử

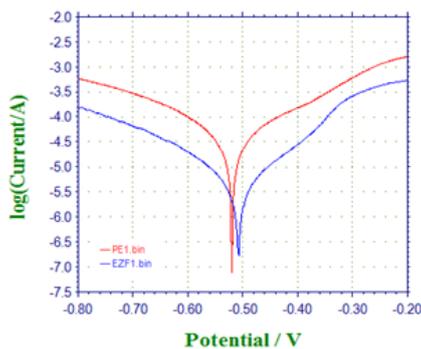
Cần một lượng epoxy GCC135 chứa vào cốc thí nghiệm, đặt cốc chứa epoxy vào nồi gia nhiệt ở 45°C trong 1h cho giảm độ nhớt, lấy cốc chứa ra và làm nguội đến nhiệt độ phòng (25±2°C). Thêm lượng chất đóng rắn W93 tương ứng (tỷ lệ khối lượng GCC135/W93 là 10/3) vào cốc, trộn bằng máy trộn cơ học với tốc độ 150 (vòng/phút) trong 5', sau đó hỗn hợp được hút chân không trong tủ chân không với thời gian 15' để khử bọt khí sinh ra khi trộn. Sản phẩm được phủ lên bề mặt các điện cực mẫu chế tạo bằng thép Q235 (Hình 5) có diện tích bề mặt làm việc là 1cm² đã được làm sạch bằng dụng cụ tạo màng (wire-beam film applicator), độ dày màng trong nghiên cứu này 60µm.

Điện cực có màng phủ sau khi đóng rắn trong điều kiện phòng thí nghiệm 24 giờ được chia thành 2 nhóm, 1 nhóm tiếp tục bảo quản 48h tiếp theo trong phòng, 1 nhóm dùng để làm mẫu cái tạo màng bằng hỗn hợp hạt ZnO-Fe cỡ nano (Hình 6).

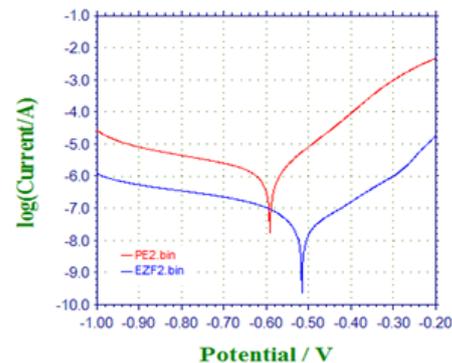
Cần 1g ZnO đã biến tính bề mặt và 1g bột Fe cho vào 1 cốc chứa 60ml acetone (đảm bảo cách khí), cho cốc vào bể siêu âm 35kHz phát siêu âm để phân rã trong 30', sau đó cho điện cực mẫu có màng phủ epoxy đã đóng rắn 24h vào cốc và phát siêu âm trong 5', cho thêm vào cốc 90ml cồn 90% vol. khuấy đều và phát siêu âm trong 25' tiếp theo. Cuối cùng, điện cực được lấy ra và bảo quản trong phòng 48h trước khi tiến hành phân tích điện hóa. Các mẫu epoxy thuần được ký hiệu là PE_i, các mẫu epoxy qua xử lý gia cường hỗn hợp ZnO-Fe được ký hiệu là EZF_j.

2.4. Phương pháp thí nghiệm

Để đánh giá khả năng chống ăn mòn điện hóa của màng phủ mà cụ thể là khả năng làm giảm tốc độ ăn mòn của thép nền, các điện cực có màng phủ epoxy thuần và epoxy đã gia cường hạt ZnO-Fe được ngâm trong dung dịch 5% w/w H₂SO₄ trong 12h (mẫu PE₁ và EZF₁), 5% w/w NaCl trong 72h (mẫu PE₂ và EZF₂) trước khi tiến hành thí nghiệm phân tích điện hóa bằng máy trạm phân tích điện hóa CHI660C theo phương pháp 3 điện cực. Tổng trở kháng điện hóa Z, Mật độ dòng ăn mòn *I*_{corr} và Tốc độ ăn mòn *CR* được tính tự động bằng phần mềm CHI ver. 8.03. Đường cong phân cực thể động của các mẫu (biểu đồ Tafel) biểu diễn mối tương



Hình 9. Đường cong phân cực thể động của mẫu PE₁ và EZF₁ trong dung dịch 5%w/w H₂SO₄



Hình 10. Đường cong phân cực thể động của mẫu PE₂ và EZF₂ trong dung dịch 5%w/w NaCl

Bảng 1. Các kết quả phân tích đường cong phân cực thể động (Phương pháp Tafel)

Dung dịch/Thời gian ngâm mẫu	5% w/w H ₂ SO ₄ /12h		5% w/w NaCl/72h	
	PE ₁	EZF ₁	PE ₂	EZF ₂
Chỉ tiêu điện hóa				
Z(Ohm.cm ²)	3.004	50.610	46.341	238.600
<i>I</i> _{corr} (A/cm ²)	4,02E-05	5,02E-06	1,21E-06	3,58E-08
<i>CR</i> (g/h)	4,19E-05	5,23E-06	1,26E-06	3,73E-08

quan giữa cường độ dòng ăn mòn (log current tính bằng A) và điện áp ăn mòn (potential tính bằng V).

3. Kết quả và thảo luận

Hiệu quả cơ học trong xử lý lỗ rỗng li ti (pinholes) trên bề mặt màng phủ epoxy bằng hỗn hợp hạt ô-xít ZnO và hạt Fe cỡ nano thể hiện trên Hình 7 (màng phủ chưa xử lý) và Hình 8 (màng phủ đã qua xử lý). Có thể thấy rằng sự phân tán hạt nano vào các lỗ nhỏ li ti này đã làm cho bề mặt màng phủ mịn hơn, các hạt ô-xít và kim loại cỡ nano trong các lỗ rỗng trước hết đã làm giảm quá trình thấm dung dịch điện ly qua màng phủ đồng thời tạo ra các màng thụ động cục bộ để bảo vệ thép nền.

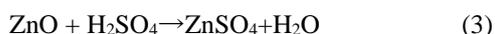
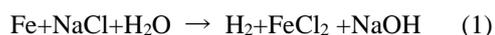
Tiến hành thí nghiệm xác định tốc độ ăn mòn theo phương pháp đường cong phân cực thể động (phương pháp Tafel), biểu đồ Tafel biểu diễn trên Hình 9 và Hình 10.

Các kết quả phân tích điện hóa cơ bản được biểu diễn trong Bảng 1.

Các kết quả này cho thấy, trong các môi trường có tính ăn mòn mạnh, các chất điện ly nhanh chóng thấm qua màng epoxy thuần (PE), tốc độ ăn mòn tức thời tại thời điểm thí nghiệm khá lớn, điện áp ăn mòn nằm ở miền âm hơn, đạt xấp xỉ -0,52V trong dung dịch H₂SO₄ và xấp xỉ -0,6V trong dung dịch NaCl. Với các mẫu được gia cường bằng hỗn hợp hạt ZnO-Fe cỡ nano, điện áp ăn mòn đều dịch chuyển về phía dương hơn đạt xấp xỉ -0,5V trong dung dịch H₂SO₄ và xấp xỉ -0,52V trong dung dịch NaCl.

Như vậy, hạt ô-xít và kim loại đã phân tán vào các lỗ rỗng li ti và bám dính trực tiếp trên bề mặt của màng phủ nên quá trình chuyển vận các chất điện ly bị làm chậm lại (đường thấm bị kéo dài), nhờ đó tốc độ ăn mòn cũng giảm rõ rệt: đạt 8 lần với môi trường axit, xấp xỉ 34 lần với môi trường kiềm mạnh (Bảng 1).

Biểu đồ Tafel cũng cho thấy trong cả 2 môi trường điện ly, mẫu được gia cường có cường độ dòng ăn mòn giảm mạnh. Các hạt ZnO và Fe đã phản ứng với dung dịch điện ly tạo thành màng thụ động nên khoảng thụ động dài hơn và quá trình ăn mòn cũng được màng này làm chậm lại. Phản ứng hóa học đã xảy ra như sau:



Ngoài ra, một phần hạt ZnO cỡ nano sẽ tác dụng với ion Cl⁻ trong dung dịch NaCl để tạo ZnCl₂. Các sản phẩm của các phản ứng hóa học nêu trên lấp đầy các lỗ kim (pinhole) và ngăn chặn quá trình xâm nhập

của chất ăn mòn vào màng phủ nên sau giai đoạn đầu của quá trình ăn mòn thì lớp màng bảo vệ thép nền phát huy tác dụng, tốc độ ăn mòn giảm rõ rệt.

Kết quả này đã chứng tỏ phương pháp sử dụng sóng siêu âm phân tán hỗn hợp hạt ZnO-Fe cỡ nano vào màng phủ epoxy đạt hiệu quả rõ rệt trong việc cải thiện khả năng chống ăn mòn của màng.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã xây dựng được một trình tự thích hợp trong sử dụng sóng siêu âm phân tán hỗn hợp hạt ZnO-Fe cỡ nano vào màng phủ epoxy thuần. Các kết quả phân tích hình thái bề mặt và phân tích điện hóa đã chứng tỏ quá trình gia cường đạt hiệu quả tốt. Khả năng chống ăn mòn của màng phủ epoxy sau gia cường đã được cải thiện đáng kể. Tuy nhiên mức độ liên kết, khả năng điền đầy và độ ổn định của các hạt gia cường trong màng phủ cần phải tiếp tục nghiên cứu để có thể ứng dụng cho thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] P. Venkatesan, N. Palaniswamy, K. Rajagopal (2006), *Corrosion performance of coated reinforcing bars embedded in concrete and exposed to natural marine environment*, Progress in Organic Coatings, Vol.56 (1), pp.8-12.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.01.011>
- [2] ASTM A775M-19 Standard Specification For Epoxy-Coated Reinforcing Steel Bars.
- [3] Jones, Denny A (1992). *Principles and Prevention of Corrosion*, New York: Macmillan.
- [4] X. Shi, T. A. Nguyen, Z. Suo, Y. Liu, R. Avci (2009), *Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating*, Surface and Coatings Technology Vol.204 (3), pp.237-245.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.06.048>

Ngày nhận bài: 31/10/2022

Ngày nhận bản sửa: 07/11/2022

Ngày duyệt đăng: 17/11/2022