

# KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG KẼM & OXYT SẮT ĐẾN TÍNH CHẤT CHỐNG ẪN MÒN CỦA SƠN EPOXY TRÊN CƠ SỞ TỔ HỢP CÁC CHẤT ĐÓNG RẮN DẠNG ADDUCT

NGUYỄN HỮU NIÊU\* , TRẦN VĨNH ĐIỀU\*\* ,  
HUỖNH THỊ CÚC, NGUYỄN VĂN BÌNH, VÕ THỊ THU HẰNG\*\*\*

## I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Tính năng của các hệ sơn epoxy, dùng hệ chất đóng rắn adduct AED & ADE<sup>2</sup> [1], với các hàm lượng oxyt sắt & kẽm khác nhau, đã được khảo sát bằng các phương pháp như: đo tính chất cơ lý (sau 7 ngày gia công, sau solarbox 144giờ, sau phơi mẫu tự nhiên 12 tháng); phun sương muối, phương pháp trọng lượng & tổng trở điện hóa EIS. Qua đó, đã đánh giá khái quát khả năng chống ăn mòn của chúng & tìm được lượng bột màu sử dụng thích hợp nhất với hệ chất đóng rắn mới này.

## II. THỰC NGHIỆM

### 1. Vật liệu.

- Thép nền sử dụng là thép CT3.
- Nhựa DER 671X75 có khối lượng phân tử: 852 -1120, đương lượng epoxy, mmol/kg: 1820 -2350, độ nhớt, MPa.s: 6500 -12000, khối lượng riêng, g/cm<sup>3</sup>: 1,09.
- Chất đóng rắn cho nhựa epoxy là tổ hợp 2 adduct AED ÷ ADE<sup>2</sup> = 3 ÷ 7.

### 2. Phương pháp nghiên cứu.

- Khảo sát các tính chất cơ lý của các hệ sơn lót: độ bền uốn, độ bền va đập, độ bám dính, độ cứng sau khi gia công 7 ngày, sau khi solarbox 144h trên thiết bị CO.FO.ME.GRA., 18-20125Milano, Italia (1995) & sau khi phơi mẫu tự nhiên 12 tháng.
- Khảo sát tổn thất khối lượng trong các môi trường H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30%, HCl 10%, HNO<sub>3</sub> 5%, NaOH 30% & KMnO<sub>4</sub> 0,5%.
- Đánh giá thử nghiệm gia tốc mù sương muối theo tiêu chuẩn DIN 53167[2].

\* Trung tâm Nghiên cứu vật liệu Polyme, Trường Đại học Bách Khoa Tp.HCM.

\*\* Trung tâm Nghiên cứu vật liệu Polyme, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

\*\*\* Khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm Tp. HCM.

• Phổ tổng trở của màng được đo trên máy Autolab PGSTAT 30, ở vùng tần số: 100.000Hz đến 10mHz.

### III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

**1. Các tính chất cơ lý của các hệ sơn lót:** Sau khi gia công 7 ngày, tiến hành khảo sát các tính chất cơ lý của các mẫu sơn lót: độ bền uốn theo TCVN 2099-1993, độ bền va đập theo TCVN 2100-1993, độ bám dính của màng theo TCVN 2097-1977, độ cứng theo ASTM D 3363 -92a[3]

**Bảng 1: Các tính chất cơ lý của các mẫu sơn lót**

STT	Mẫu	Độ bền uốn, mm			Độ bền va đập, KG.cm			Độ bám dính			Độ cứng, H		
		*	**	***	*	**	***	*	**	***	*	**	***
1	0% Zn	2	19	32	72	52	8	1	4	mtbd	B	HB	6H
2	15% Zn	2	25	32	52	30	12	1	5	mtbd	B	HB	1H
3	25% Zn	2	16	32	60	45	12	3	4	mtbd	HB	HB	1H
4	35% Zn	3	16	32	60	52	27	2	3	2	1H	HB	6H
5	45% Zn	2	8	32	64	75	12	1	1	mtbd	HB	1H	1H
6	55% Zn	2	12	13	75	75	50	1	2	1	1H	1H	6H
7	65% Zn	4	19	32	75	37	30	2	3	3	3H	2H	6H
8	75% Zn	4	10	10	75	75	52	1	2	1	1H	HB	6H
9	85% Zn	2	16	16	75	75	35	1	2	1	1H	2H	6H
10	90% Zn	2	3	32	75	75	35	1	1	mtbd	3H	4H	3H
11	95% Zn	2	18	32	75	52	10	1	3	mtbd	4H	3H	1H
12	60% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	10	6	75	67	48	1	2	1	1H	2H	6H
13	70% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	8	19	75	75	50	1	3	2	2H	2H	6H
14	80% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	10	19	75	67	45	1	3	3	2H	2H	5H
15	90% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	6	19	75	75	35	1	1	1	3H	5H	6H
16	100% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	5	20	75	67	30	1	1	1	2H	5H	6H

**Chú thích:** mtbd: mất tính bám dính;

\* Sau 7 ngày gia công.

\*\* Sau solarbox 144h theo tài liệu: 07520102E-I/1995.

\*\*\* Sau phơi mẫu tự nhiên 12 tháng theo tiêu chuẩn JIS Z 2381 (1987)[4].

Sau 7 ngày gia công, solarbox 144h & phơi mẫu tự nhiên 12 tháng, nhận thấy tính chất cơ lý của các mẫu 55 ÷ 85% Zn, 60% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> & 70% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tốt hơn so với các mẫu cùng loại.

**2. Tổn thất khối lượng của các hệ sơn lót trong các môi trường:** Sau khi gia công 7 ngày, tiến hành ngâm các mẫu sơn lót trong các môi trường khác nhau như: HNO<sub>3</sub> 5%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30%, HCl 10%, NaOH 30% & KMnO<sub>4</sub> 0,5%.

**Bảng 2: Tổn thất khối lượng của các mẫu sơn lót**

STT	Mẫu	Tổn thất khối lượng sau 40 ngày ngâm mẫu, %				
		HNO <sub>3</sub> 5%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30%	HCl 10%	NaOH 30%	KMnO <sub>4</sub> 0,5%
1	0% Zn	3,73	2,63	0,33	0,81	41,04
2	15% Zn	0,96	14,29	0,94	1,85	37,20
3	25% Zn	0,51	0,81	0,25	0,69	33,82
4	35% Zn	0,87	16,76	0,76	1,77	30,04
5	45% Zn	0,66	1,29	0,48	1,15	30,64
6	<b>55% Zn</b>	<b>0,70</b>	<b>0,58</b>	<b>0,45</b>	<b>1,00</b>	<b>15,74</b>
7	65% Zn	1,91	54,31	48,0	0,42	14,73
8	75% Zn	1,33	68,71	1,20	1,21	14,31
9	<b>85% Zn</b>	<b>0,66</b>	<b>8,53</b>	<b>0,35</b>	<b>0,37</b>	<b>12,60</b>
10	90% Zn	1,73	14,79	1,04	0,39	13,44
11	95% Zn	1,68	12,88	0,68	0,82	14,27
12	60% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	2,50	3,26	0	0,16
13	<b>70% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,06</b>	<b>1,81</b>	<b>0,42</b>	<b>0,04</b>	<b>0</b>
14	80% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28	96,72	33,01	0,04	0,14
15	90% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19	77,69	9,73	0,01	0,12
16	100% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	77,04	4,08	0,05	0,22

+ Đối với các mẫu sơn kẽm, các môi trường có tính oxi hóa cao như: môi trường KMnO<sub>4</sub> 0,5% và môi trường axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30% có khối lượng tổn thất cao nhất, trong đó các mẫu sơn 55% & 85% Zn có khối lượng tổn thất ít nhất trong hầu hết các môi trường.

+ Đối với các mẫu sơn oxyt sắt, môi trường axit có tính oxi hóa cao H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30% có khối lượng tổn thất các mẫu sơn cao nhất & mẫu có độ chịu môi trường tốt hơn cả so với các mẫu cùng loại là mẫu 60% & 70% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

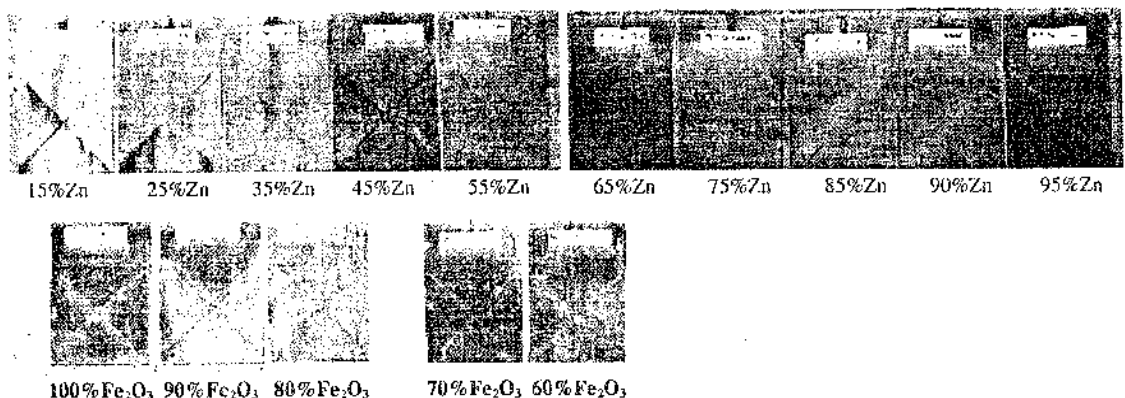
**3. Thử nghiệm gia tốc mù sương muối:** Chế độ khảo sát: 9giờ/ngày x 3 tháng (khoảng 720 giờ), các mẫu được đánh giá theo tiêu chuẩn DIN 53167[2]

**Bảng 3: Kết quả thử nghiệm các mẫu sơn lót sau 720 giờ mù muối**

STT	Mẫu	Bề dày màng, $\mu\text{m}$	$\frac{1}{2}$ bề rộng bị thấm, mm	Phép thử bột, m/g	$\frac{1}{2}$ bề rộng bột, mm	$\frac{1}{2}$ bề rộng rách tróc, mm	$\frac{1}{2}$ bề rộng gỉ, mm	Đánh giá
1	0% Zn	250	>3	5/5	>3	>3	1	Gt <sub>4</sub> -Gt <sub>5</sub>
2	15% Zn	255	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	1-2	Gt <sub>1</sub> -Gt <sub>2</sub>
3	25% Zn	330	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	2-3	Gt <sub>2</sub>
4	35% Zn	255	N <sub>0</sub>	½	N <sub>0</sub>	1-3	1	Gt <sub>2</sub>
5	45% Zn	210	>3	3/5	>3	>3	1-2	Gt <sub>3</sub>
6	55% Zn	310	0-1	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	0-1	Gt <sub>1</sub>
7	65% Zn	255	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	Gt <sub>0</sub>
8	75% Zn	255	0-1	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	0-1	Gt <sub>1</sub>
9	85% Zn	255	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	0-1	Gt <sub>0</sub> -Gt <sub>1</sub>
10	90% Zn	235	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	0-1	Gt <sub>0</sub> -Gt <sub>1</sub>
11	95% Zn	260	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	N <sub>0</sub>	0-1	Gt <sub>0</sub> -Gt <sub>1</sub>
12	60% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	>3	5/5	>3	>3	1	Gt <sub>3</sub>
13	70% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	>3	5/5	>3	1-3	1-2	Gt <sub>2</sub> -Gt <sub>3</sub>
14	80% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	>3	5/5	>3	>3	1-3	Gt <sub>3</sub> -Gt <sub>4</sub>
15	90% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120	1-3	2/3	>2	>3	1-2	Gt <sub>2</sub>
16	100% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	165	1-3	5/5	>3	>3	1-2	Gt <sub>2</sub> -Gt <sub>3</sub>

Chú thích : Gt<sub>0</sub> – Gt<sub>1</sub>: rất tốt, Gt<sub>1</sub> –Gt<sub>2</sub>: chấp nhận được ; Gt<sub>3</sub>: rất dở.

◆ **Nhận xét:** Sau mù sương muối 3 tháng gián đoạn trong môi trường dung dịch NaCl 15% nhận thấy các mẫu có hàm lượng kẽm từ 55% đến 95% đều được đánh giá Gt<sub>0</sub> –Gt<sub>1</sub> tốt nhất. Đối với các mẫu sơn oxyt sắt, có thể do độ dày màng thấp hơn, nên kết quả đánh giá cuối cùng thấp hơn nhiều so với các mẫu sơn kẽm, mẫu 90% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tốt hơn so với các mẫu cùng loại, chỉ đạt ở mức Gt<sub>2</sub>- chấp nhận được, kể đến là các mẫu 70% & 100% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

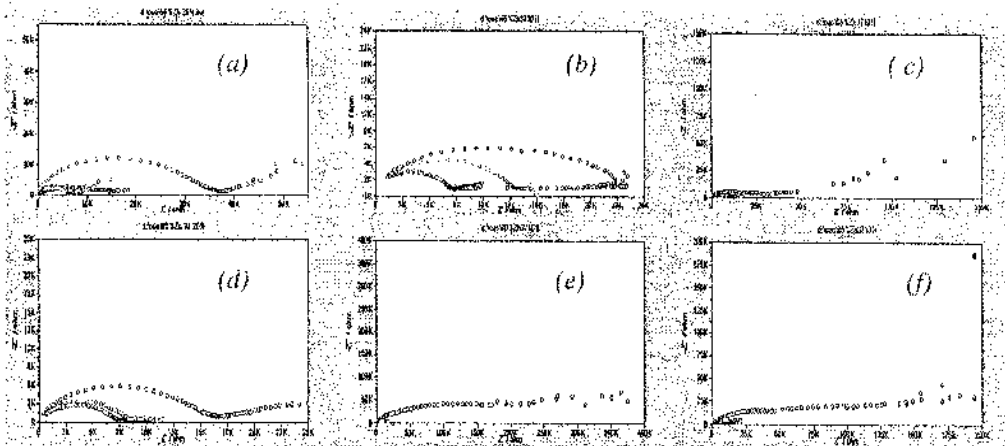


**Hình 1: Các mẫu sơn kẽm & oxyt sắt sau mù muối 720 giờ**

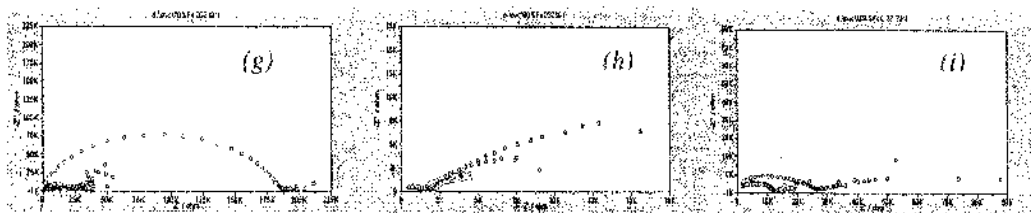
4. Tổng trở điện hóa

Bảng 4: Kết quả xử lý tổng trở điện hóa các mẫu sơn lót

STT	Mẫu	Thời gian ngâm, ngày	$R_c$ , $k\Omega.cm^2$	$C_{dl}$ pF	$W$ , $\Omega.cm^2$	$\sigma$	OCP, V
1	25%Zn Hốp	10	7,89	15770	$9,24.10^{-7}$	$2,62.10^3$	-0,589
2		20	35,00	796	$2,40.10^{-8}$	$3,66.10^3$	-0,468
3		30	6,82	768	$2,15.10^{-7}$	$1,95.10^3$	-0,503
4		60	6,38	857	$7,58.10^{-8}$	$2,13.10^2$	0,482
5	45%Zn Hốp	10	18,49	1044	$2,80.10^{-8}$	$3,23.10^3$	-0,537
6		20	7,41	898	$8,84.10^{-8}$	$5,91.10^2$	-0,569
7		30	7,1	586	$2,25.10^{-6}$	$5,84.10^2$	-0,592
8		60	12,67	644	$2,97.10^{-8}$	$5,72.10^2$	-0,595
9	65%Zn Hốp	10	20,01	3460	$1,67.10^{-7}$	$1,86.10^4$	-0,607
10		20	9,75	4430	$1,44.10^{-7}$	$1,93.10^3$	-0,597
11		30	5,02	3650	$2,31.10^{-7}$	$8,36.10^2$	-0,635
12		60	4,37	4150	$2,24.10^{-7}$	$4,15.10^2$	-0,621
13	85%Zn Hốp	10	529	13120	$3,63.10^{-8}$	$6,05.10^5$	-0,576
14		20	15,30	2356	$6,96.10^{-8}$	$2,52.10^3$	-0,640
15		30	8,11	2325	$3,27.10^{-6}$	$8,48.10^2$	-0,596
16		60	7,06	2340	$9,50.10^{-8}$	$6,05.10^2$	-0,618
17	90%Zn Hốp	10	85,7	24730	$3,44.10^{-8}$	$9,68.10^4$	-0,592
18		20	8,73	10200	$1,53.10^{-7}$	$2,02.10^3$	-0,534
19		30	7,37	2601	$1,38.10^{-7}$	$8,35.10^2$	-0,557
20		60	3,81	2573	$2,82.10^{-7}$	$4,80.10^2$	-0,513
21	95%Zn Hốp	10	45,90	16270	$9,00.10^{-7}$	$5,78.10^4$	-0,622
22		20	10,14	4150	$1,53.10^{-7}$	$2,66.10^3$	-0,623
23		30	13,43	2994	$6,83.10^{-8}$	$1,90.10^3$	-0,551
24		60	3,73	3410	$5,17.10^{-7}$	$1,33.10^3$	-0,500
25	70%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	19,69	739	$1,41.10^{-7}$	$5,50.10^3$	-0,530
26		20	183,30	343	$1,01.10^{-7}$	$4,75.10^3$	-0,457
27		30	25,21	341	$5,44.10^{-7}$	$6,01.10^3$	-0,472
28		60	11,71	655	$6,83.10^{-7}$	$2,04.10^3$	-0,618
29	90%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1,73	1657	$9,28.10^{-6}$	$2,74.10^3$	-0,313
30		20	1,46	2139	$1,24.10^{-6}$	$1,56.10^3$	-0,387
31		30	1,39	3127	$9,82.10^{-6}$	$8,40.10^2$	-0,574
32		60	1,83	3290	$9,77.10^{-7}$	$6,56.10^2$	-0,556
33	100%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	$81,6.10^3$	448	$7,90.10^{-9}$	$4,47.10^7$	-0,195
34		20	26,22	398	$5,36.10^{-7}$	$6,26.10^3$	-0,540
35		30	12,90	414	$6,97.10^{-7}$	$3,19.10^3$	-0,522
36		60	11,65	718	$6,52.10^{-8}$	$1,46.10^3$	-0,589



Hình 2: Phổ Nyquist của 25%Zn (a), 45%Zn (b), 65%Zn (c), 85%Zn (d), 90%Zn (e), 95%Zn (f)



Hình 3 : Phổ Nyquist của các mẫu 70%  $Fe_2O_3$  (g), 90%  $Fe_2O_3$  (h), 100%  $Fe_2O_3$ (i).

Xử lý kết quả đo tổng trở bằng chương trình Fit and Simulation, mô hình khuyếch tán Randles [5] theo sơ đồ mạch tương đương  $R_1(R_2C_1[R_3W_1])$  với các sai số trong khoảng cho phép, nhận thấy theo thời gian đo mẫu tăng dần:

+ Điện trở màng sơn  $R_c$ , thế ăn mòn OCP giảm do bề mặt kim loại hình thành lớp hydroxyt xốp, chỉ làm chậm tốc độ ăn mòn, nhưng không bảo vệ kim loại khỏi sự ăn mòn xa hơn [6] & hệ số Warburg cũng giảm do quá trình khuyếch tán của các ion qua màng sơn tăng dần, kết quả làm khả năng chống ăn mòn của màng sơn bị giảm thấp.

+ Giá trị điện dung  $C_c$  của các mẫu sơn kẽm có khuynh hướng giảm, do sự giảm hàm lượng nước trong màng sơn bảo vệ (nước bị loại ra bởi sự tích lũy các sản phẩm ăn mòn), riêng đối với các mẫu sơn oxýt sắt, các giá trị điện dung  $C_c$  tăng, có thể do không hình thành được lớp màng chắn có tác dụng bảo vệ thép [7].

Các mẫu 45%Zn, 85%Zn & 70%  $Fe_2O_3$  có giá trị  $R_c$  cao nhất sau khi ngâm mẫu 60 ngày trong dung dịch NaCl 3,55%.

## VI. KẾT LUẬN

1- Đối với các mẫu sơn kẽm, các kết quả khảo sát tính chất cơ lý của các mẫu sau khi gia công 7 ngày, solarbox 144 giờ, phơi mẫu tự nhiên 12 tháng và các phương

pháp khác như: phương pháp trọng lượng & mù sương muối đều hoàn toàn phù hợp, mẫu 55% & 85%Zn là tốt nhất. Tương tự, đối với các mẫu sơn oxyt sắt, các mẫu 60% & 70% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được đánh giá là tốt hơn so với so với các mẫu cùng loại qua các phép thử nghiệm.

2- Các số liệu thực nghiệm điện trở màng R<sub>c</sub>, điện dung C<sub>c</sub> & hằng số Warburg thu được bằng tổng trở điện hóa đã khẳng định thêm kết luận trên là hoàn toàn đúng đắn.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Hữu Niều, Trần Vĩnh Diệu, Huỳnh Thị Cúc, (2002), Tạp chí Hóa Học, T.40, số 4, Tr.66 – 70.
- [2] Hoàng Vũ Thanh, Nguyễn Huy Tông, “High quality anti-corrosive paint 15+20 years durability” tr.285.
- [3] ASTM D 3363- 92a: Standard test method for film hardness by pencil test.
- [4] JIS Z 2381 (1987), Recommended practice for weathering test.
- [5] Trương Ngọc Liên, (2000), Điện hóa lý thuyết, Hà Nội, NXB KHKT.
- [6] William Stepnent Tait, Ph.D., (1994), “An Introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineere and scientists”, tr. 39.
- [7] Nasa report, (1995), “Evaluation of inorganic zinc primers (ZRP’s) using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in combination with atmospheric exposure, Florida, April 17.

### SUMMARY:

#### STUDYING EFFECTS OF THE QUANTITY OF ZINC AND IRON OXIDE ON THE ANTI CORROSION OF THE PAINT EPOXY BASED ON CROSS LINKING RESIN BY ADDUCT

Ferric oxide and zinc is long-time used for increasing the anticorrosive ability of paint. By curing with the adducts AED & ADE<sup>2</sup>, the investigation of their contents into the anticorrosive performance of epoxy paint is evaluated in different methods.