

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC HỆ BỘT MÀU: PHOTPHAT KẼM, CROMAT KẼM, CROMAT CHÌ & OXYT SẮT ĐẾN TÍNH NĂNG CHỐNG ẼN MÒN CỦA SƠN EPOXY

NGUYỄN HỮU NIẾU*, TRẦN VĨNH ĐIỀU**, HUỖNH THỊ CÚC***,
NGUYỄN VĂN BÌNH, VÕ THỊ THU HẰNG, NGUYỄN NGỌC KHÁNH VÂN***

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nhựa epoxy sau khi đóng rắn, có những đặc tính nổi bật như: độ bám dính tốt với nhiều loại vật liệu, độ bền hóa học, cơ học, độ bền nhiệt & cách điện cao. Dùng chất đóng rắn thích hợp có thể thay đổi tính chất của sản phẩm, trong các bài báo [1] & [2] đã trình bày cách tổng hợp các adduct AED & ADE² cũng như khảo sát khả năng đóng rắn của chúng.

Lượng nhựa epoxy sử dụng trong lĩnh vực sơn phủ chiếm hơn 48% tổng lượng nhựa tiêu thụ [3]; để khảo sát khả năng chống ẻn mòn của sơn epoxy, đã tiến hành thực nghiệm các tổ hợp adduct có hàm lượng phần gel cao trên cơ sở các hệ bột màu thông dụng, nhằm tìm kiếm những hệ sơn thích hợp sử dụng cho mục đích chống ẻn mòn.

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/cm³: 1,09.
- Chất đóng rắn cho nhựa epoxy là tổ hợp 2 adduct AED +ADE²= 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 144 giờ 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 H₂SO₄5%, HCl5%, HNO₃5%, NaOH 5% & NaCl 5%.

- Đánh giá thử nghiệm gia tốc mù sương muối theo tiêu chuẩn DIN 53167[4].

* 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.

*** 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[5]

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	30%Zn ₃ (PO ₄) ₂	4	10	16	75	67	30	2	2	1	2H	6H	6H
2	40%Zn ₃ (PO ₄) ₂	≤2	6	19	75	75	30	2	1	3	3H	6H	5H
3	45%Zn ₃ (PO ₄) ₂	≤2	4	19	75	75	30	1	1	2	3H	6H	6H
4	50%Zn ₃ (PO ₄) ₂	≤2	4	16	75	75	40	1	1	1	4H	6H	6H
5	60%Zn ₃ (PO ₄) ₂	2	10	19	75	75	29	1	1	3	2H	6H	6H
6	10%PbCrO ₄	2	8	12	75	36	20	2	2	mtbd	HB	H	6H
7	20%PbCrO ₄	2	10	19	75	36	17	3	5	mtbd	HB	3H	6H
8	30%PbCrO ₄	2	12	16	75	27	25	3	5	3	HB	H	6H
9	40%PbCrO ₄	2	12	19	75	27	45	2	5	2	H	2H	6H
10	50%PbCrO ₄	2	24	19	75	27	13	2	5	4	H	H	6H
11	60%PbCrO ₄	2	18	19	75	27	30	2	5	3	2H	3H	6H
12	25%ZnCrO ₄	2	5	16	75	48	48	1	1	3	2H	2H	6H
13	30%ZnCrO ₄	2	3	12	75	67	45	1	1	mtbd	4H	5H	6H
14	35%ZnCrO ₄	2	5	8	75	67	40	1	2	2	3H	4H	6H
15	40%ZnCrO ₄	2	6	8	75	60	36	1	2	2	2H	4H	6H
16	45%ZnCrO ₄	2	7	10	75	52	42	2	3	2	2H	3H	6H

Chú thích: mtbd: mất tính bám dính;

* Sau 7 ngày gia công.

** Sau Solarbox 144h theo tài liệu: 07520102E-1/1995.

*** Sau phơi mẫu tự nhiên 12 tháng theo tiêu chuẩn JIS Z 2381 (1987)[6].

Sau 7 ngày gia công, solarbox 144h & phơi mẫu tự nhiên 12 tháng, nhận thấy các mẫu sơn sau: 50%Zn₃(PO₄)₂, 40%PbCrO₄ & 35% ZnCrO₄ có tính chất cơ lý tốt nhất.

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: HNO₃ 5%, H₂SO₄ 5%, HCl 5%, NaOH 5% & NaCl 5% theo ASTM D-1308.

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

STT	Mẫu	Tổn thất khối lượng sau 60 ngày ngâm mẫu, %				
		HNO ₃ 5%	H ₂ SO ₄ 5%	HCl 5%	NaOH 5%	NaCl 5%
1	30%Zn ₃ (PO ₄) ₂	2,049	2,404	20,208	1,197	0,749
2	40%Zn ₃ (PO ₄) ₂	8,222	5,356	3,059	0,646	0,299
3	45% Zn₃(PO₄)₂	6,908	0,982	0,48	0,343	0,172
4	50%Zn ₃ (PO ₄) ₂	4,838	0,859	52,098	0,781	0,304
5	60%Zn ₃ (PO ₄) ₂	43,423	44,415	25,12	0,345	0,782
6	10%PbCrO ₄	1,041	0,597	0,905	0,043	0,387
7	20%PbCrO₄	3,31	-0,173	-0,873	4,202	-3,68
8	30%PbCrO ₄	0,39	-0,087	7,767	0	-0,044
9	40%PbCrO ₄	2,757	5,844	49,736	-0,132	-0,309
10	50%PbCrO ₄	0,304	-0,305	4,799	1,591	1,031
11	60%PbCrO ₄	-0,132	0,219	12,494	0,477	-0,616
12	25%ZnCrO ₄	0,310	0,352	0,353	-0,043	0,088
13	30% ZnCrO₄	0,131	0,347	0,743	0,044	0,221
14	35%ZnCrO ₄	0,473	1,344	0,780	0,394	0,130
15	40%ZnCrO ₄	0,438	0,574	4,540	0,264	0,355
16	45%ZnCrO ₄	0,087	1,131	3,600	0,170	0,305

Trong các môi trường axit, đặc biệt là axit HCl, màng sơn bị phá hủy nhanh nhất, do sơn epoxy chịu axit kém, ngược lại trong môi trường bazơ (NaOH) & trung tính (NaCl), màng sơn lại khá bền, nhất là trong môi trường kiềm.

Các mẫu sơn 45%Zn₃(PO₄)₂ , 20%PbCrO₄&30%ZnCrO₄ chịu môi trường tốt hơn so với các mẫu sơn cùng loại.

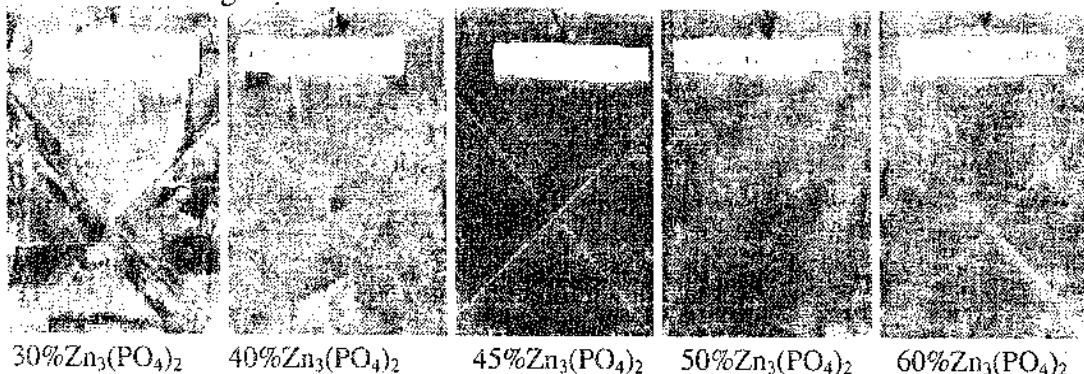
3. Thử nghiệm gia tốc mù sương muối: Chế độ khảo sát: 9giờ/ngày x 3 tháng (khoảng 720 giờ), các mẫu được đánh giá theo tiêu chuẩn DIN 53167[4]

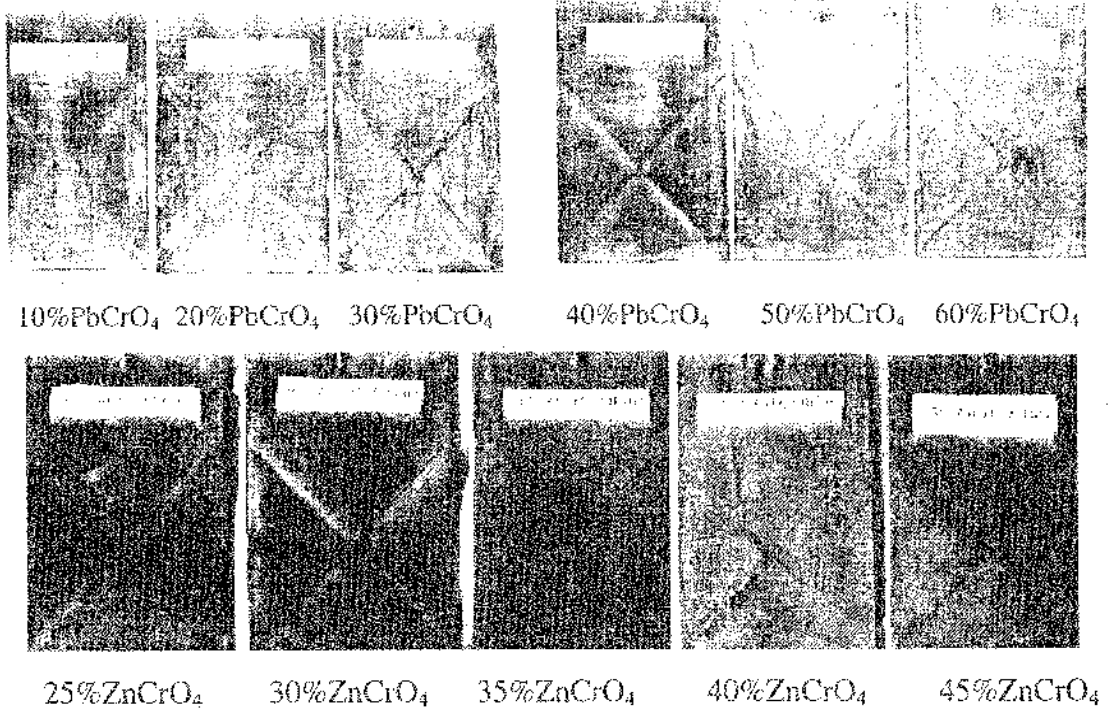
Bảng 3: Kết quả thử nghiệm các mẫu sơn lót sau 720 giờ mù muối

STT	Mẫu	Bề dày màng, μm	$\frac{1}{2}$ bề rộng bị thấm, mm	Phép thử bột, m/g	$\frac{1}{2}$ bề rộng bột, mm	$\frac{1}{2}$ bề rộng tách tróc, mm	$\frac{1}{2}$ bề rộng gỉ, mm	Đánh giá
1	30% $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	200	>3	5/5	.3	>3	1-3	Gt ₄
2	40% $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	300	N ₀	N ₀	N ₀	N ₀	0-1	Gt ₀
3	45% $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	170	0-1	$\frac{1}{2}$	1/2	N ₀	0-1	Gt ₁
4	50% $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	215	0-1	1/2	1/2	1/2	0-1	Gt ₁ -Gt ₂
5	60% $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	220	0-1	N ₀	N ₀	N ₀	0-1	Gt ₀ - Gt ₁
6	10% PbCrO_4	215	2-3	5/3	2-3	1	1-3	Gt ₃ -Gt ₄
7	20% PbCrO_4	200	>3	5/5	>3	>3	3	Gt ₄ -Gt ₅
8	30% PbCrO_4	190	>3	5/5	>3	>3	3	Gt ₄ -Gt ₅
9	40% PbCrO_4	215	>3	5/5	>3	>3	1-3	Gt ₄
10	50% PbCrO_4	180	>1	$\frac{1}{2}$	N ₀	1-3	0-1	Gt ₁ - Gt ₂
11	60% PbCrO_4	195	>3	2/3	>3	1-3	1	Gt ₂
12	25% ZnCrO_4	140	1	1/2	1	N ₀	0-1	Gt ₁
13	30% ZnCrO_4	120	>3	N ₀	N ₀	>3	1	Gt ₂ ,Gt ₃
14	35% ZnCrO_4	160	1-3	2/3	1-2	1-3	1	Gt ₂
15	40% ZnCrO_4	155	1-3	$\frac{1}{2}$	1-2	1-3	1-3	Gt ₂
16	45% ZnCrO_4	140	1-3	2/3	1-2	N ₀	1-2	Gt ₂

Chú thích : Gt₀ – Gt₁: rất tốt, Gt₁ –Gt₂: chấp nhận được; Gt₅: rất dở.

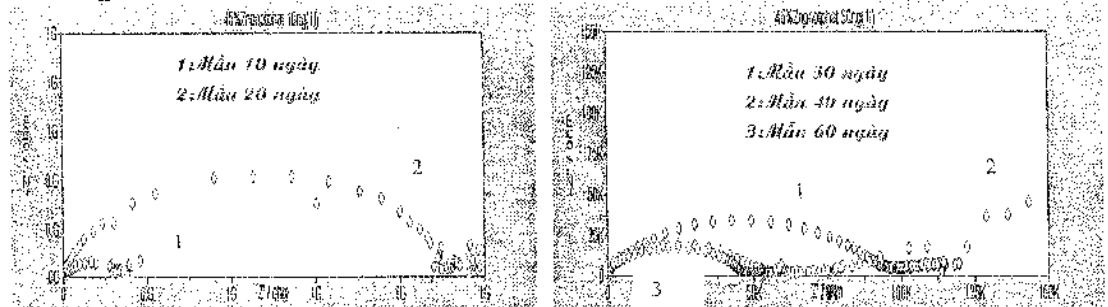
Nhìn chung các mẫu sơn lót hệ photphat kẽm có độ bám dính tốt và ít bị tách tróc hơn cả, trong đó mẫu 45% $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, 25% ZnCrO_4 & 50% PbCrO_4 tuy có bề dày màng thấp nhất, nhưng sau khi mù muối 3 tháng là các mẫu được đánh giá là tốt hơn so với các mẫu cùng loại.



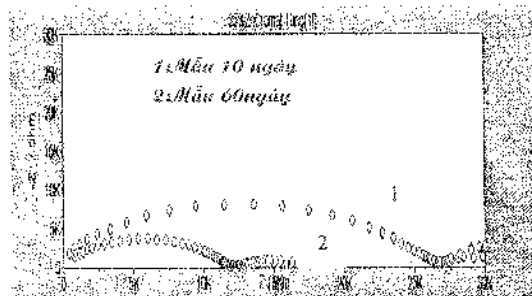


Hình1: Các mẫu sơn lót sau mà muối 720h

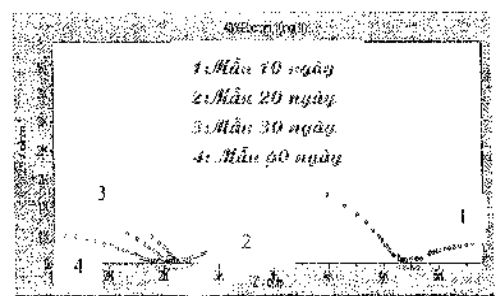
4. Tổng trở điện hóa.



Hình2: Phổ Nyquist của mẫu 45%Zn₃(PO₄)₂



Hình3: Phổ đồ Nyquist của mẫu 35%ZnCrO₄



Hình4: Phổ Nyquist của mẫu 40% PbCrO₄

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_o, pF	$W, \Omega.cm^2$	σ	OCP, V
1	40% $Zn_3(PO_4)_2$ Hộp	10	13,14	358	$7,35.10^{-7}$	$2,15.10^3$	-0,425
2		20	$1,61.10^6$	2,40	$4,70.10^{-11}$	$5,74.10^7$	-0,28
3		30	2,41	1102	$1,39.10^{-6}$	$2,91.10^3$	-0,415
4		40	7,86	2149	$1,90.10^{-6}$	$1,32.10^3$	-0,484
5		60	5,7	5340	$1,72.10^{-5}$	$1,11.10^3$	-0,403
6	45% $Zn_3(PO_4)_2$ Hộp	10	$1,83.10^6$	1,27	$3,83.10^{-10}$	$2,27.10^7$	-0,373
7		20	$2,43.10^6$	3,38	$3,41.10^{-11}$	$3,16.10^8$	-0,325
8		30	91,5	582	$7,00.10^{-8}$	$1,29.10^4$	-0,399
9		40	59,2	227,3	$2,92.10^{-7}$	$1,44.10^4$	-0,491
10		60	48,2	225,8	$1,26.10^{-7}$	$4,78.10^3$	-0,437
11	50% $Zn_3(PO_4)_2$ Hộp	10	23,06	200	$2,62.10^{-8}$	$2,10.10^3$	-0,41
12		20	62,2	208	$5,82.10^{-8}$	$5,14.10^3$	-0,427
13		30	99,7	229,8	$7,63.10^{-8}$	$1,73.10^4$	-0,322
14		40	$27,3.10^3$	1,66	$1,60.10^{-12}$	$1,77.10^5$	-0,256
15		60	52,0	199,7	$7,18.10^{-8}$	$1,74.10^3$	-0,499
16	25% $ZnCrO_4$ Hộp	10	$138,3.10^3$	1,11	$8,59.10^{-11}$	$8,41.10^7$	-0,315
17		20	14,08	2287	$1,52.10^{-7}$	$2,80.10^3$	-0,333
18		40	10,16	2138	$2,30.10^{-7}$	$7,27.10^3$	-0,478
19		60	4,11	1782	$1,80.10^{-7}$	$3,57.10^2$	-0,581
20	30% $ZnCrO_4$ Hộp	10	$98,5.10^3$	1,48	$1,33.10^{-13}$	/	-0,323
21		20	27	891	$3,33.10^{-8}$	$4,11.10^3$	-0,462
23		40	10,66	1637	$1,19.10^{-7}$	$2,49.10^3$	-0,497
24		60	3,14	2048	$6,01.10^{-7}$	$3,41.10^3$	-0,531
25	35% $ZnCrO_4$ Hộp	10	24,36	1371	$2,53.10^{-8}$	$1,50.10^5$	-0,535
26		20	$1,26.10^5$	1,28	$2,45.10^{-10}$	$2,57.10^7$	-0,397
28		40	$42,2.10^3$	1,39	$1,90.10^{-10}$	$1,75.10^5$	-0,411
29		60	11,35	1346	$6,27.10^{-8}$	$1,39.10^3$	-0,561
30	30% $PbCrO_4$ Hộp	10	3,46	1239	$4,48.10^{-8}$	$2,18.10^2$	-0,571
31		20	5,32	1105	$1,00.10^{-6}$	$3,86.10^3$	-0,468
32		30	2,54	1695	$1,26.10^{-7}$	$7,82.10^1$	-0,544
33		60	1,03	5220	$1,05.10^{-6}$	$1,14.10^2$	-0,573
34	40% $PbCrO_4$ Hộp	10	4,32	1378	$8,00.10^{-8}$	$4,88.10^2$	-0,583
35		20	2,15	1439	/	$2,36.10^2$	/
36		30	2,12	1970	$1,30.10^{-6}$	$9,08.10^1$	-0,598
37		60	1,81	3620	$3,16.10^{-9}$	$9,16.10^1$	-0,59
38	50% $PbCrO_4$ Hộp	10	6,33	1171	$7,05.10^{-8}$	$1,08.10^3$	/
39		20	1,10	1785	$2,50.10^{-6}$	$1,11.10^2$	-0,48
40		30	1,40	1812	$2,58.10^{-6}$	$9,54.10^1$	-0,625
41		60	1,54	1975	$2,22.10^{-5}$	$9,73.10^1$	-0,604

Xử lý kết quả đo tổng trở bằng chương trình Fit and Simulation, mô hình khuếch tán Randies [7] 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 R_c thế mạch hở OCP & hệ số Warburg σ giảm dần, tổng trở khuếch tán W & điện dung của màng sơn C_c tăng, chứng tỏ khả năng chống ăn mòn của màng sơn đã bị giảm. Trong 3 hệ sơn trên, hệ sơn photphat kẽm với các hàm lượng bột màu từ 45-50%, có các giá trị điện trở màng R_c cao nhất khoảng $50 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, sau 60 ngày ngâm mẫu trong dung dịch NaCl 3,55%, thể hiện khả năng chống ăn mòn tốt nhất.

IV. KẾT LUẬN

1. Trong 3 hệ sơn lót trên hệ photphat kẽm có các tính chất cơ lý tương đối tốt hơn so với các hệ cromat chì & cromat kẽm.
2. Qua khảo sát bằng các phương pháp thử nghiệm khác nhau: solarbox, mù sương muối, phơi mẫu tự nhiên & tổn thất khối lượng trong các môi trường khác nhau đã khẳng định cho kết luận trên.
3. Kỹ thuật tổng trở điện hóa EIS lại minh chứng một lần nữa, các kết quả trên hoàn toàn phù hợp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Hữu Niếu, Trần Vĩnh Diệu, Huỳnh Thị Cúc, (2001), *Tạp chí Hóa Học*, T.39, số 4B, Tr.27-29.
- [2] Nguyễn Hữu Niếu, Trần Vĩnh Diệu, Huỳnh Thị Cúc, (2002), *Tạp chí Hóa Học*, T.40, số 4, Tr.66-70.
- [3] Bạch Trọng Phúc, (1996), Luận án tiến sĩ, Tr. 2.
- [4] Hoàng Vũ Thanh, Nguyễn Huy Tông, "High quality anti-corrosive paint 15÷20 years durability", tr.285.
- [5] ASTM D 3363- 92a: *Standard test method for film hardness by pencil test*.
- [6] JIS Z 2381 (1987): *Recommended practice for weathering test*.
- [7] Trương Ngọc Liên, (2000), *Điện hóa lý thuyết*, Hà Nội, NXB KHKT.

SUMMARY:

Studying effects of color powders: zinc phosphate, zinc chromate, lead chromate and iron oxide on the anti corrosion of the paint epoxy

The synthesis and the crosslinking of epoxy resin by adduct AED & ADE² have been determined. Their applications in the field of paint with the pigment system: zinc phosphate, zinc chromate, lead chromate and ferric oxide were investigated. Certain methods were used in order to evaluate their anticorrosive ability.