

NGHIÊN CỨU LỚP PHỦ BẢO VỆ CHỐNG ẪN MÒN CHO THÉP CACBON TRÊN CƠ SỞ POLYURETHAN VÀ CÁC HỢP CHẤT PHOTPHO

TRỊNH ANH TRÚC, NGUYỄN TUẦN DUNG

I. MỞ ĐẦU

Các lớp phủ hữu cơ luôn là phương pháp bảo vệ chống ăn mòn cho thép được sử dụng rộng rãi nhất nhờ tính hữu hiệu, chắc chắn và kinh tế. Hiện nay, công nghệ sơn thông thường là phủ nhiều lớp, trong đó quá trình xử lý bề mặt trước bằng photphat hóa chiếm một vị trí quan trọng. Quy trình photphat hóa này thường diễn ra nhiều giai đoạn, đòi hỏi sự có mặt của một vài hợp phần độc hại như crom, molipdat trong môi trường nước, dẫn đến nhiều tranh cãi đối với vấn đề nước thải công nghiệp [1 - 3].

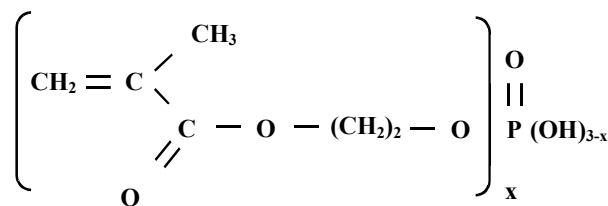
Gần đây, một hướng nghiên cứu mới đã hình thành, trong đó sử dụng các hợp chất photpho hữu cơ thay thế các quá trình photphat hóa vô cơ truyền thống. Các hợp chất photpho hữu cơ này được sử dụng theo hai hướng: xử lý bề mặt kim loại trước khi sơn và phân tán vào hệ sơn. Trong số các hợp chất photpho hữu cơ đã khảo sát, một photphat hữu cơ mạch dài (tridecyl photphat, TDP) cho hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn cao hơn cả. Các kết quả phân tích XPS cho thấy có phản ứng tạo phức Fe(TDP) trên ranh giới kim loại/polyme. Tuy nhiên, với sự có mặt của TDP, khả năng bám dính của màng lại bị giảm [4 - 6].

Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của các hợp chất photpho hoạt động đến khả năng bảo vệ của màng. Các tính năng bảo vệ chống ăn mòn được đánh giá bằng phương pháp đo điện hóa.

II. PHẦN THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu

Nền kim loại được sử dụng là thép cacbon CT3 có kích thước 100 × 150 × 2 mm. Các photphat và photphonat hữu cơ sử dụng là methacryloxyethylphotphat (MOP), axit vinyl photphonic (AVP) và axit photphoric do hãng AUCHEM cung cấp, có công thức cấu tạo như sau:



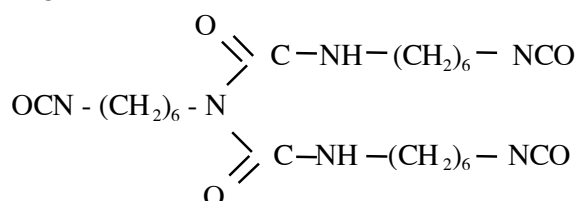
$$1 \leq x \leq 2$$

(MOP)



(AVP)

Chất tạo màng là nhựa polyurethan do hãng Bayer cung cấp, trên cơ sở polyacrylic và đóng rắn desmodur có công thức như sau:



2. Chuẩn bị mẫu, chế tạo sơn

Các mẫu thép có kích thước $100 \times 150 \times 2$ mm được tẩy sạch dầu mỡ, đánh bóng bằng giấy nhám đến độ mịn 400, rửa sạch bằng nước và axeton, sấy khô và bảo quản. Màng sơn tạo trên nền thép bằng phương pháp phun, độ dày màng sơn sau khi khô là 20 μm . Nồng độ hợp chất photpho sử dụng trong các loại lớp phủ là 1%.

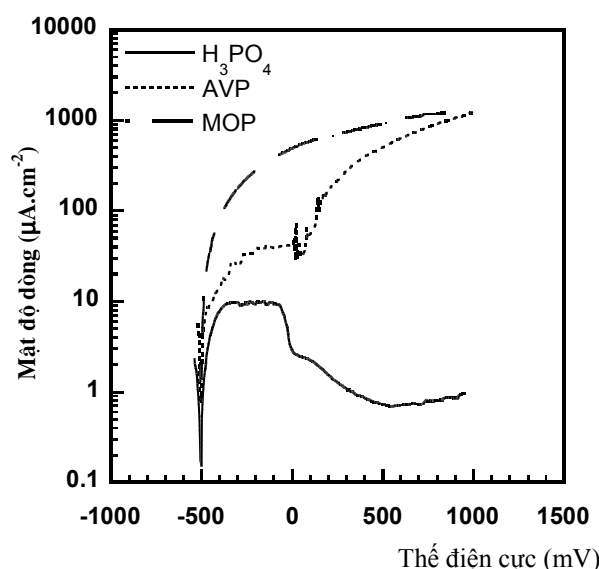
III. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Phép đo điện hóa được tiến hành trên hệ ba điện cực. Đối với các hệ đo không có màng phủ hữu cơ, điện cực làm việc là thanh thép hình trụ, diện tích bề mặt 1 cm^2 . Đối với hệ đo có màng phủ hữu cơ, điện cực làm việc là mẫu thép được phủ màng sơn, chụp ống nhựa PVC hình trụ có chứa dung dịch NaCl 3%, diện tích tiếp xúc của bề mặt sơn với môi trường xâm thực là 15 cm^2 . Điện cực so sánh là điện cực calomel bão hòa. Điện cực đối là điện cực platin. Phổ tổng trở được đo trên máy AUTOLAB. Các phép đo được đặt ở chế độ quét tự động từ dải tần số 100 KHz đến 10 mHz.

IV. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khảo sát khả năng phản ứng của các hợp chất photpho trên nền thép

Quá trình phản ứng của các hợp chất photpho với bề mặt thép được theo dõi bằng đo đường cong phân cực anot của bề mặt thép trong dung dịch chứa các hợp chất photpho. Hình 1 trình bày đường cong phân cực anot của điện cực thép nhúng trong dung dịch chứa các hợp chất photpho.



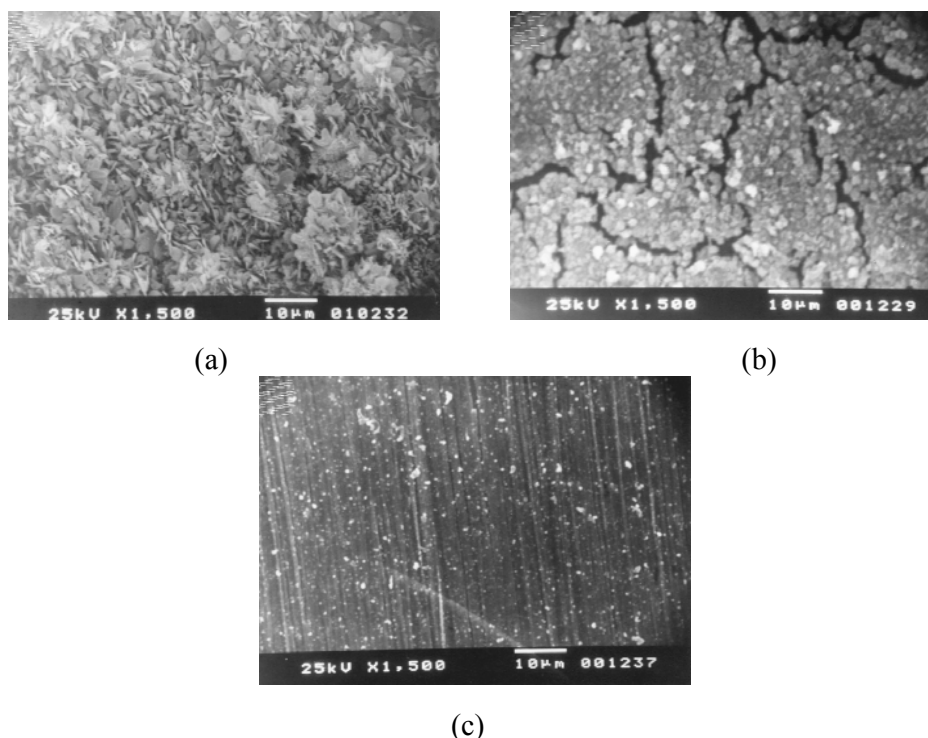
Hình 1. đường cong phân cực anot của điện cực thép nhúng trong dung dịch chứa các hợp chất photpho

Đối với dung dịch chứa MOP, mật độ dòng tăng nhanh và giữ không đổi ở giá trị khá cao, gần với giá trị mật độ dòng của thép trần trong môi trường axit, chứng tỏ quá trình tan liên tục của thép trong dung dịch chứa MOP.

Đối với dung dịch chứa AVP, giai đoạn đầu mật độ dòng tăng nhanh sau đó giữ không đổi rồi tiếp tục tăng và giữ không đổi ở giá trị cao, tương tự như trong dung dịch chứa MOP. Giá trị mật độ dòng thấp của thép trong dung dịch chứa AVP so với MOP trong giai đoạn đầu có thể giải thích do cấu trúc khác nhau của phân tử AVP và MOP. Phân tử AVP chứa 2 nhóm chức axit đều có xu hướng hướng tới và hấp phụ trên bề mặt thép trong khi phân tử MOP chứa 1 nhóm chức axit và mạch hydrocarbon cấu trúc vòng kền, dễ làm giải thoát các ion Fe^{2+} , tạo điều kiện dễ dàng cho phản ứng hòa tan sắt. Đối với dung dịch chứa H_3PO_4 , mật độ dòng tăng nhanh ở giai đoạn đầu, sau đó ổn định và tiếp tục giảm, đặc trưng cho quá trình thụ động thép [7].

So sánh các đường cong phân cực trên hình 1, ta thấy rõ ràng trong các dung dịch nghiên cứu, chỉ có dung dịch H_3PO_4 có khả năng thụ động thép.

Để làm rõ thêm giả thuyết trên đây, chúng tôi tiến hành chụp SEM bề mặt mẫu thép sau khi phân cực đến điện thế 1V. Hình 2 trình bày ảnh SEM các mẫu thép sau khi chạy phân cực anốt trong dung dịch chứa các hợp chất photpho đến điện thế 1V.



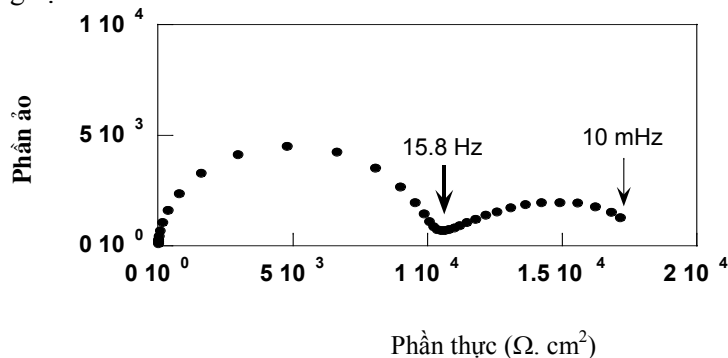
Hình 2. Ảnh SEM các mẫu thép sau khi chạy phân cực anốt trong dung dịch chứa các hợp chất AVP (a), MOP (b), H_3PO_4 (c) đến điện thế 1V

Đối với mẫu thép phân cực trong dung dịch MOP và AVP, ta quan sát thấy một lớp dày các sản phẩm ăn mòn được hình thành trên bề mặt sau khi phân cực. Trái lại, đối với bề mặt thép phân cực trong dung dịch H_3PO_4 bề mặt thép không hề bị ăn mòn, có thể thấy rõ các rãnh mài trên bề mặt.

Các kết quả trên cho thấy, MOP và AVP gây phản ứng ăn mòn thép, sự có mặt của H_3PO_4 có tác dụng thụ động bề mặt thép.

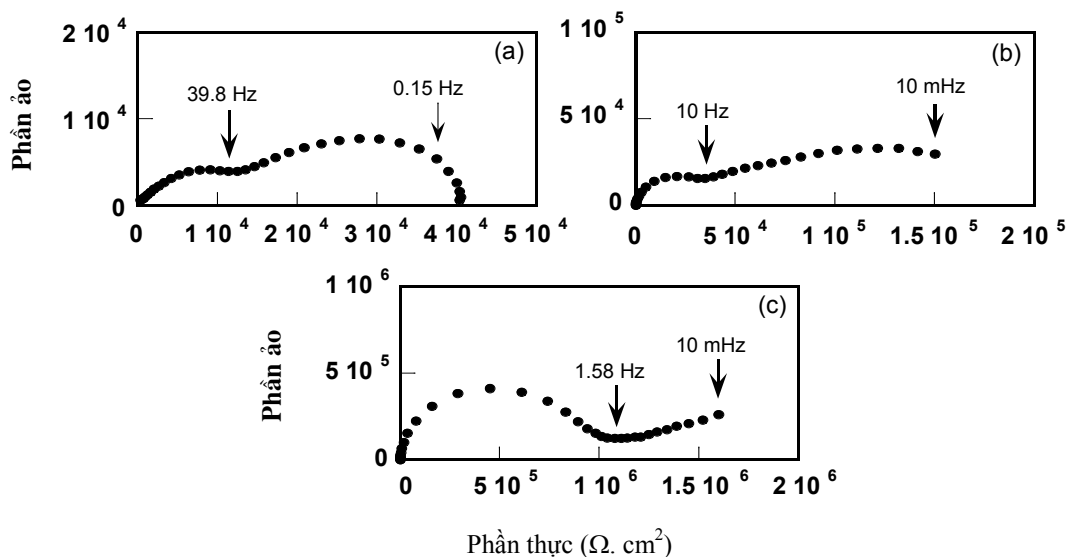
2. Khảo sát khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn polyurethan trong sự có mặt của các hợp chất photpho hữu cơ

Hình 3 trình bày phổ tổng trở của thép được phủ bằng màng polyurethan sau 4 tuần ngâm trong dung dịch NaCl 3%.



Hình 3. Phổ tổng trở của thép được phủ bằng màng polyurethan sau 4 tuần ngâm trong dung dịch NaCl 3%

Phổ tổng trở được đặc trưng bởi 2 cung, cung thứ nhất ở tần số cao cho thông tin về khả năng ngăn cách của màng, cung thứ 2 ở vùng tần số thấp liên quan đến các phản ứng điện hóa xảy ra trên ranh giới kim loại / polyme. Giá trị điện trở màng và điện trở phân cực được tính từ phổ tổng trở. Ta có giá trị điện trở màng tương đối thấp, khoảng $11 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$. Giá trị điện trở phân cực khoảng $7 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$. Giá trị thấp của điện trở phân cực có thể do khả năng bám dính của màng kém. Các kết quả đo tổng trở trên hình 3 cho thấy khả năng bảo vệ chống ăn mòn của thép được phủ màng sơn polyurethan không cao.



Hình 4. Phổ tổng trở của thép được phủ bằng màng polyurethan trong sự có mặt của AVP (a), MOP (b), H₃PO₄ (c) sau 4 tuần ngâm trong dung dịch NaCl 3%

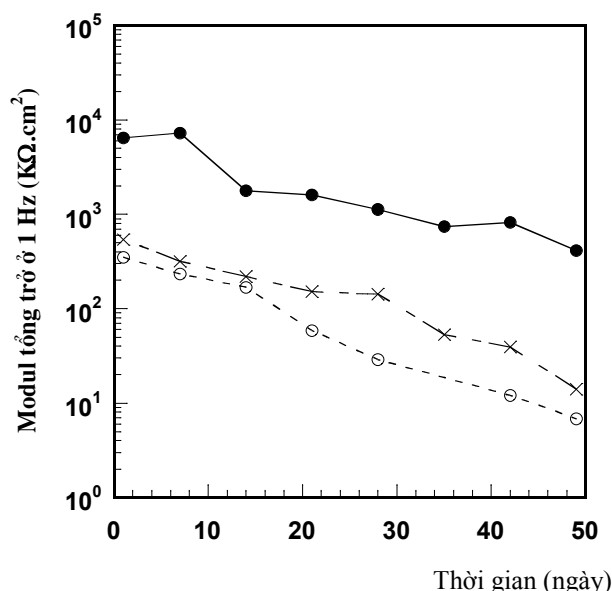
Hình 4 trình bày phổ tổng trở của thép được phủ bằng màng polyurethan trong sự có mặt của các hợp chất photpho sau 4 tuần ngâm trong dung dịch NaCl 3%.

Đối với màng sơn có chứa AVP và chứa MOP, phổ tổng trở thể hiện 2 cung tách rời. giá trị điện trở màng nhỏ hơn so với điện trở phân cực. So với màng sơn polyurethan không chứa phụ gia (hình 3), giá trị điện trở màng và điện trở phân cực có cao hơn một chút nhưng không đáng kể.

Đối với màng sơn chứa H_3PO_4 , sau 28 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%, phổ tổng trở trình bày 2 phần, phần tần số thấp được xác định tương đối rõ bởi 1 cung với giá trị điện trở cao, khoảng $1000 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Phần tần số cao là một đường thẳng, giống như dạng phổ tổng trở của mẫu sơn đã được xử lý bề mặt trước bằng phốt phát hóa [8].

Các kết quả nghiên cứu thể hiện trên hình 4 cho thấy, sự có mặt của H_3PO_4 trong màng sơn đã cải thiện rõ rệt khả năng bảo vệ của màng.

Sự suy giảm khả năng bảo vệ của màng theo thời gian có thể theo dõi bằng xác định giá trị modul tổng trở ở tần số thấp (1 Hz) theo thời gian ngâm trong môi trường xâm thực [9]. Hình 5 trình bày modul tổng trở ở tần số 1 Hz theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3% đối với các mẫu thép được phủ màng polyurethan có chứa các hợp chất photpho.



Hình 5. Sự biến thiên của modul tổng trở ở tần số 1 Hz theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3% của các mẫu thép phủ màng polyurethan chứa AVP (o), MOP (x), H_3PO_4 (•)

Sự suy giảm của các mẫu sơn theo thời gian có khác nhau rõ rệt. Đối với mẫu sơn chứa AVP, môđun tổng trở giảm liên tục theo thời gian với giá trị thấp. Với mẫu sơn chứa MOP, thời gian đầu, môđun tổng trở giảm không nhiều theo thời gian, sau 28 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%, môđun tổng trở giảm mạnh như với mẫu chứa AVP.

Đối với mẫu sơn chứa H_3PO_4 , giá trị modul tổng trở duy trì ở giá trị tương đối cao so với các mẫu sơn khác. Sự suy giảm của môđun tổng trở không nhiều theo thời gian, duy trì khá ổn định cho đến 42 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%.

Từ các kết quả trên, có thể thấy rằng, các hợp chất photpho hữu cơ hoạt động như AVP và MOP khi đưa vào màng sơn làm thay đổi không nhiều khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn. Axit photphoric khi đưa vào màng sơn với hàm lượng nhỏ có thể làm tăng đáng kể khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn. Kết quả đo cho thấy giá trị điện trở màng tăng lên

hàng trăm lần so với mẫu sơn không chứa phụ gia. Sự gia tăng khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn khi có mặt axit photphoric có thể giải thích do sự hình thành màng thụ động trên bề mặt thép / polyme khi có mặt trong màng sơn (hình 2).

IV. KẾT LUẬN

1. Bằng phương pháp điện hóa và phân tích SEM đã nghiên cứu tác động của các hợp chất photpho hữu cơ hoạt động (AVP, MOP) và axit photphoric trên bề mặt thép. Các kết quả nghiên cứu cho thấy MOP và AVP gây phản ứng ăn mòn thép, tuy nhiên sự có mặt của H_3PO_4 có tác dụng thụ động bề mặt thép.

2. Khi đưa một lượng nhỏ các hợp chất photpho hữu cơ và axit photphoric vào màng sơn, AVP và MOP làm thay đổi không nhiều khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn. Trái lại sự có mặt của axit photphoric làm tăng đáng kể khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn.

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. sự có mặt của axit photphoric làm tăng đáng kể khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. A. Meldum, C. T. Lin - J. Coat. Technology **65** (1993) 47.
2. T. Yu, L. Li, C. T. Lin - J. Phys. Chem **99** (1995) 7613.
3. T. Yu, C. T. Lin, J. Coat - Technology **71** (1999) 69.
4. To Thi Xuan Hang, N. Pebere, F. Dabosi, N. Pelaprat, B. Boutevin, Y. Hervaud - Corros. Sci. **39** (1997) 1925.
5. Trinh Anh Truc, N. Pôbôre, To Thi Xuan Hang, B. Boutevin, Y. Hervaud - Corros. Sci. **44** (2002) 2055.
6. Trinh Anh Truc, N. Pôbôre, To Thi Xuan Hang, B. Boutevin, Y. Hervaud - Progress in organic coatings **49** (2004) 130.
7. N. Sato - Corrosion **45** (1989) 354.
8. F. Mansfeld, M. W. Kendig, T. Sai - Corrosion **38** (1982) 478.
9. J. Kittel - These de l'universite Paris VI, France, 2001.

SUMMARY

STUDYING PHOSPHOROUS COMPOUNDS AND POLYURETHANE COATING FOR CORROSION PROTECTION CARBON STEEL

This study is focussed on the use of phosphorous compounds for the improvement of the corrosion protection of carbon steel by a polyurethane coating. Three compounds were employed: two with unsaturated hydrocarbon chains: methacryloxyethylphosphate (MOP), acid vinyl phosphonic (AVP) and an acid phosphoric (H_3PO_4). The compounds were used for added directly to the coating. Corrosion resistance of the coated steel was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy. The results shown that the presence of H_3PO_4 significantly improved the protective properties.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 17 tháng 6 năm 2004

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