NÂNG CAO KHẢ NĂNG CHỐNG ĂN MÒN CỦA LỚP PHỦ HỮU CƠ BẰNG LỚP BIẾN TÍNH CHỨA Zr VÀ Ti IMPROVING THE CORROSION PROTECTION OF ORGANIC COATING WITH CONVERSION LAYER CONTAINING Zr AND Ti

Lê Minh Đức

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng; lmduc@dut.udn.vn

Tớm tắt - Tạo lớp phủ biến tính chứa Ti, Zr trên nền thép thường bằng cách nhúng trong dung dịch chứa 0,01 M Ti F_6^{2-} và 0,02M Zr F_6^{2-} , pH=4. Lớp biến tính có thể cải thiện tính chống ăn mòn cho lớp phủ hữu cơ. Đường cong phân cực xác định thế và dòng ăn mòn thu được khi có và không có lớp phủ biến tính trên nền thép thường cho thấy lớp phủ có mặt kim loại Zr, Ti đã giảm dòng ăn mòn. Khả năng bảo vệ của màng được đánh giá bằng phép đo tổng trở và ngâm mẫu trong môi trường KCI 3%. Sự bóc tách lớp màng được quan sát qua thí nghiệm ngâm trong dung dịch KCI. Có lớp biến tính, màng epoxy trờ nên bám chắc hơn trên nền thép; tổng trở của màng có xu hướng giảm theo thời gian ngâm, nhưng giảm chậm hơn.

Từ khóa - TiF₆²⁻; ZrF₆²⁻; lớp phủ biển tính; chống ăn mòn; phổ tổng trở;

1. Giới thiệu chung

Kim loại nói chung, thép nói riêng là loại vật liệu phô biến, được sử dụng khá phong phú trên nhiều lĩnh vực. So với gỗ, nhựa, kim loại có những tính chất hơn hẳn như có độ bền cao, chịu được tác động của môi trường tốt hơn, khó bắt cháy.... Tuy vậy trong môi trường biển như ở thành phố Đà Nẵng, cấu kiện thép bị ảnh hưởng khá lớn bởi tác động ăn mòn của môi trường. Quá trình ăn mòn kim loại là một phản ứng điện hóa, cấu kiện bị phá hủy do phản ứng hòa tan, giảm tuổi thọ của các công trình.

Có nhiều biện pháp để ngăn chặn, bảo vệ cấu kiện thép khỏi sự tấn công của các tác nhân gây ăn mòn. Trong các phương pháp đó, tạo màng biến tính là cách phổ biến, khá thông dụng trong việc nâng cao độ bám dính. Phương pháp thông thường để tạo màng biến tính là phốt phát hóa. Màng phốt phát được tạo nên khá xốp, làm lớp nền bám chắc cho màng sơn. Tuy nhiên, màng phốt phát thường chứa nhiều kim loại nặng khác, quá trình tạo màng cần nhiều năng lượng do phải nâng nhiệt độ dung dịch [1].

R. Mohammad Hosseini và các cộng sự đã biến tính bề mặt thép thường bằng phương pháp hóa học đơn giản, đưa nguyên tố Zr vào trong thành phần lớp biến tính. Nguyên tố Zr có trong lớp biến tính đã cải thiện độ bám dính và khả năng chống ăn mòn cho màng hữu cơ nói chung [2]. Lớp phủ biến tính này đã thay thế cho lớp phủ biến tính chứa Cr (VI) – ảnh hưởng xấu đến môi trường. Nhiều tác giả cho rằng Zr tồn tại trong lớp biến tính dưới nhiều dạng phức, trong lúc đó Ti chỉ ở dạng TiO₂. Sự tạo màng thuận lợi khi ở pH cao.

Cũng với cách tạo lớp phủ biến tính, G. Yoganandan và các cộng sự [2, 3] đã đưa các nguyên tố Ce, Zr vào thành phần lớp biến tính. Nền hợp kim nhôm đã có thể có khả năng tự bảo vệ trong môi trường NaCl.X. Jiang và các cộng sự đã nghiên cứu đưa đồng thời các nguyên tố Ce và Zr vào lớp biến tính trên nền hợp kim magie để tăng khả năng **Abstract** - Conversion coating containing Zr and Ti has been applied on iron surface by dipping it in TiF_{6}^{2-} 0.01M and ZrF_{6}^{2-} 0.02M solution, pH=4. The conversion layer can improve the corrosion ability of organic coating. Polarisation method is applied to determine the corrosion potential and currrent of coating with and without conversion layer. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) is used to measure the impedance of coating in 3% KCI solution.Delamination of epoxy coating is studied by dipping it in KCI solution. Thanks to the conversion layer, epoxy layer adheres well on iron. Resistance of coating has changed slowly during the immersion time.

Key words - $TiF_6^{2^\circ}$; $ZrF_6^{2^\circ}$; conversion coating; corrosion protection; impedance;

chống ăn mòn của hợp kim [4]. Với dung dịch chứa đồng thời các nguyên tố Zr, Ti, Mn, Mo, bề mặt hợp kim nhôm AA2024 và AA7075-T6 đã được phủ một lớp biến tính và được ứng dụng trong kỹ thuật hàng không, vũ trụ. Ảnh hưởng của Zr, Ti trong thành phần dung dịch biến tính được nghiên cứu. Các kết quả đo phân cực, ngâm trong buồng phun muối đã minh chứng được khả năng bảo vệ của lớp biến tính [5].

Nhiều công trình tập trung nghiên cứu lớp phủ chứa Zr, Ti và một số kim loại khác nhưng chỉ ứng dụng nhiều cho nền Al, Mg. Tuy vậy, cơ chế, tính chất lớp biến tính vẫn còn nhiều điều chưa rõ, đặc biệt trên nền thép thường.

Trong bài báo này, màng biến tính chứa hai nguyên tố kim loại Ti và Zr được tạo trên nền kim loại. Màng biến tính được đánh giá bằng phép đo đường cong phân cực, xác định dòng và thế ăn mòn. Khả năng cải thiện độ bám dính với màng epoxy được kiểm tra, đánh giá và so sánh với lớp biến tính chứa Cr.

2. Thực nghiệm

Thép thường C thấp được mua trên thị trường tại thành phố Đà Nẵng. Mẫu thép với kích thước 5cm x 3cm x 0,5mm được đánh bóng cơ học bằng giấy nhám lần lượt từ P600 đến P2000; rửa sạch và tẩy dầu mỡ trong NaOH 20%, sấy khô trong không khí, sau đó rửa sạch và bảo quản trong ethanol để chờ các phép đo tiếp theo.

Các hóa chất $H_2 TiF_6$ dạng dung dịch, $K_2 ZrF_6$ dạng rắn được cung cấp bởi Aldrich-Sigma. pH của dung dịch được điều chỉnh bằng dung dịch HCl và NaOH. Dung dịch biến tính nền kim loại chứa Zr và Ti (ZrTi) được chuẩn bị theo các giá trị nồng độ khảo sát. Thời gian nhúng mẫu được cố định từ 1 - 2 phút [1]. Mẫu thép được tạo màng biến tính chứa Cr để làm mẫu đối sánh. Màng biến tính thu được bằng cách nhúng mẫu thép trong dung dịch $K_2 CrO_4 0,1M$ từ 1 - 2 phút, ở nhiệt độ phòng. Bình đo ăn mòn 3 điện cực (điện cực làm việc là thép thường, Ag/AgCl là điện cực so sánh, điện cực đối là thép không gỉ). Máy đo điện hóa đa năng PGS-HH10 (Việt Nam) được sử dụng để xác định dòng và thế ăn mòn.

Tổng trở điện hóa thu được trên máy tổng trở Zahner (Zenium) Workstation (CHLB Đức). Vùng tần số đo từ 10Hz đến 100KHz. Tín hiệu kích thích với biên độ 10mV– 20mV. Máy đo được nối với máy tính để điều khiển quá trình nhập, lưu và xử lý số liệu sau khi đo. Thí nghiệm được thực hiện tại Phòng Thí nghiệm Hóa lý Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

Phương pháp Phổ huỳnh quang tia X được sử dụng để xác định thành phần nguyên tố của nền thép và màng sau khi biến tính. Mẫu được gửi đo tại Trung tâm Kỹ thuật tiêu chuẩn Đo lường chất lượng 3 (Đà Nẵng). Thành phần thép sử dụng được trình bày trên Bảng 1.

Nguyên tố	С	Si	Mn	Р	S	Мо	Ni	Al
% khối lượng	0,049	0,0032	0,176	0,0033	0,0021	0,0049	0.017	0.042
Nguyên tố	Cu	Co	Pb	As	Bi	Zr	Fe	
% khối lượng	0,0059	0,0065	<0,003	0,0035	<0,002	<0,001 5	99,6	

Bảng 1. Thành phần thép nền sử dụng

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tạo màng biến tính trên nền thép

Mẫu thép được xử lý theo quy trình như trên. Đường cong phân cực của thép (chưa biến tính) được ghi lại trong các dung dịch $\text{ZrF}_{6^{2-}}$ có nồng độ 0,01M với các giá trị pH dung dịch thay đổi lần lượt là 2, 4, 6. Đường cong Tafel thu được trong các dung dịch có pH khác nhau được thể hiện trên Hình 1.



Hình 1. Đường cong phân cực của thép trong dung dịch chứa $0,01M \operatorname{ZrF6^{2-}}$ khi thay đổi pH. 1) pH=2; 2) pH=4; 3) pH=6. Tốc độ quét thế 10mV/s

Có thể nhận thấy rằng khi tăng dần giá trị pH từ 2 đến 4, dòng ăn mòn của thép có xu hướng giảm nhanh chóng. Thế ăn mòn dịch chuyển dần sang phía dương hơn nhưng không nhiều. Ở pH=6, dòng ăn mòn lại tăng trở lại, thế ăn mòn lại dịch chuyển về phía âm hơn một ít.

Trong các môi trường, phản ứng xảy ra như sau:

+ Phản ứng anốt là phản ứng hòa tan Fe:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$
 (1)

+ Phản ứng catốt là các phản ứng giải phóng H_2 , khử O_2 xảy ra đồng thời trên catốt tùy thuộc môi trường

$$D_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$
(2)
$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$
(3)

Khi tăng pH có sự thủy phân của ZrF_6^{2-} , tạo nên các kết tủa dạng oxide ($ZrO_2.2H_2O$). pH tăng sẽ tạo thuận lợi cho việc hình thành lớp phủ biến tính trên các vùng catốt tế vi của mẫu thép.

$$ZrF_6^{2-} + 4OH^{-} \rightarrow ZrO_2.2H_2O + 6F^{-} \qquad (4)$$

pH thấp hơn, Fe hòa tan nhiều, phản ứng catốt thuận lợi hơn do lượng electron cung cấp nhiều hơn, dẫn đến pH cục bộ tăng [1]. Tuy vậy, tăng pH, các sản phẩm ăn mòn không tan có thể được kết tủa, quá trình thủy phân xảy ra mạnh, có thể quan sát được Zr kết tủa dạng oxit trong dung dịch, làm giảm nồng độ ZrF_6^{2-} trong dung dịch. Việc hình thành màng trên bề mặt sắt bị ảnh hưởng. Ngược lại khi pH thấp, màng bị hòa tan trở lại trong dung dịch, màng không thể bảo vệ kim loại nền lâu hơn nữa.

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ Ti F_6^{2-} đến dòng và thế ăn mòn

Nồng độ ZrF_6^{2-} được duy trì ở 0,01 M, pH=4 để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Ti F_6^{2-} đến dòng và thế ăn mòn. Kết quả được thể trên Hình 2.



Hình 2. Đường cong Tafel của thép trong dung dịch chứa đồng thời TiF6²⁻,ZrF6²⁻ với các giá trị nồng độ TiF6²⁻ khác nhau 1) 0,01 M ; 2) 0,02 M; 3) 0,04 M; 4) 0,06M pH =4. Tốc độ quét 10mV/s.

Trên Hình 2 là sự thay đổi dòng và thế ăn mòn khi thêm Ti F_6^{2-} với các nồng độ khác nhau, cố định pH bằng 4. Với nồng độ Ti F_6^{2-} bằng 0,02M dòng ăn mòn có giá trị nhỏ nhất, thế ăn mòn dịch chuyển về phía dương hơn. Thép nền kim loại đã rơi vào trạng thái thụ động. Khi tăng nồng độ Ti F_6^{2-} , có thể quan sát sự kết tinh trở lại của các muối Ti và Zr. Do vậy nồng độ của Zr và Ti trong dung dịch sẽ giảm, làm ảnh hưởng đến chất lượng lớp phủ biến tính.

Như vậy, dung dịch biến tính tối ưu sẽ là: ZrF_6^{2-} 0,01M, TiF₆²⁻ 0,02M, pH=4, thời gian nhúng mẫu thép tạo màng là 1 - 2 phút.

3.3. Cấu trúc tế vi của màng

Mẫu thép được đánh bóng cơ học và tiến hành biến tính trong dung dịch ZrTi với thành phần như được mô tả trên. Cấu trúc tế vi và thành phần nguyên tố trên bề mặt mẫu được phân tích trên máy SEM (Hình 3).



Hình 3. Cấu trúc tế vi và thành phần nguyên tố của bề mặt Fe (a) trước và (b) sau khi biến tính trong dung dịch chứa Zr, Ti

Cấu trúc màng biến tính có cấu trúc khá đặc biệt so với ban đầu, có thể nhìn thấy nhiều cấu trúc hạt nhỏ trên bề mặt, xù xì. Các vết rãnh sâu do đánh bóng cơ học mất hẳn. Trong quá trình tạo mạng thụ động ở pH=4, các hợp chất oxide của Zr và Ti được hình thành. Có thể tạo các phức của Ti, Zr, Fe và O. Nhờ cấu trúc đặc biệt này đã cải thiện khả năng bám dính, chống ăn mòn của màng epoxy.

Nhìn vào kết quả EDX, chỉ có thể thấy thành phần Ti (khoảng 17% tính theo nguyên tố). Peak của Zr không thể hiện. Có thể do cường độ của các peak Fe, Ti, S, K quá mạnh nên che khuất, lượng Zr có thể tham gia trong lớp phủ khá nhỏ. Phương pháp EDX thực sự không thể cho kết quả chính xác với hàm lượng Zr nhỏ trong lớp phủ [3]. Bằng phương pháp huỳnh quang tia X, hàm lượng Zr và Ti trong lớp biến tính có thể xác định.

3.4. Đường cong phân cực của màng biến tính

Mẫu thép được tạo màng biến tính trong dung dịch ZrTi ở điều kiện tối ưu như trình bày ở phần trên. Màng thụ động Cr cũng được tạo trên nền thép bằng cách nhúng trong dung dịch K_2CrO_4 0,1M trong thời gian 2 phút để làm mẫu so sánh. Đường cong Tafel thu được thể hiện trên Hình 4.



Hình 4. Đường cong Tafel của 1) thép; 2) thép được biến tính trong dung dịch Zr Ti; 3) Thép được biến tính trong CrO4²⁻ 0,1M. Dung dịch đo KCl 3%, tốc độ quét 10mV/s

Có thể nhận thấy, khi có màng thụ động trên thép, thế ăn mòn không thay đổi nhiều, chỉ dịch một ít về phía dương. Tuy nhiên, dòng ăn mòn giảm đáng kể. Màng biến tính Cr (đường 3), cho giá trị ăn mòn nhỏ nhất. Nền thép được biến tính bằng ZrTi cũng cho dòng ăn mòn giảm đáng kể so với chỉ nền thép.

3.5. Đánh giá khả năng bảo vệ của màng epoxy trên nền thép được biến tính bằng ZrTi

3.5.1. Sự thay đổi tổng trở màng trong thời gian ngâm

Nền thép (không xử lý biến tính) được phủ một lớp màng epoxy bằng phương pháp quét, độ dày khoảng 100 – 150 μm. Phổ tổng trở đo được trong dụng dịch KCl 3%. Thời gian chờ đo là 60 phút. Kết quả thể hiện trên Hình 5.



Hình 5. Sự thay đổi tổng trở màng epoxy trên nền thép không được biến tính. Đo trong suốt thời giân ngâm mẫu, thời gian đo giữa các mẫu là 60 phút

Trên Hình 5, theo thời gian, điện trở màng epoxy giảm dần, có thể quan sát ở vùng tần số 10–100Hz. Ở vùng tần số cao, khoảng thời gian đầu (2 - 3 giờ), màng khá bền, có thể ngăn cản sự xâm nhập của môi trường. Điện dung màng gần như ổn định. Theo thời gian, tổng trở màng giảm dần nhanh chóng. Sau 8 giờ, đường cong tổng trở như của một nền kim loại. Lúc này màng epoxy đã bảo hòa dung dịch của môi trường, điện trở của màng giảm nhanh chóng. Tại bề mặt phân chia pha, điện dung C của lớp oxide giảm rất nhanh. Bây giờ, ở vùng tần số cao, tổng trở gần như điện trở của dung dịch. Quan sát đường pha có thể thấy sự khác biệt.



Hình 6. Sự thay đổi tổng trở màng epoxy trên nền thép được biến tính trong ZrTi. Thời gian chờ đo mẫu là 60 phút

Trên Hình 6, là phổ tổng trở của màng epoxy được phủ trên nền thép đã được biến tính trong dung dịch ZrTi. Các vùng đặc trưng trên giản đồ Bode thể hiện khá rõ ràng. Trong suốt thời gian đo (8 giờ), sự ổn định của lớp biến tính thể hiện qua sự ổn định của điện dung ở vùng này. Ở vùng tần số cao, sự thay đổi C_{epoxy}, sự giảm điện trở màng ở vùng tần số 100Hz là do sự xâm nhập của môi trường từ bên ngoài vào.

Tuy nhiên, so với mẫu không có biến tính, điện trở màng giảm nhưng không quá nhanh và duy trì ở mức điện trở cao (khoảng 50 KOhm), điều này chứng tỏ sự có mặt của lớp biến tính đã cải thiện tính chất của màng epoxy. Lớp biến tính đã ngăn cản sự thâm nhập của môi trường ăn mòn đi qua lớp tiếp xúc epoxy/kim loại, không cho tiếp xúc trực tiếp với kim loại nền. Sự có mặt của lớp biến tính đã hình thành lực Van der Waals, lực liên kết H và do đó làm tăng độ bám dính của lớp phủ hữu cơ lên nền kim loại [2,3].

3.5.2. Đánh giả khả năng chống bóc tách màng

Sau khi phủ epoxy trên nền thép được biến tính, một phía của mẫu được cho tiếp xúc với KCl để quan sát quá trình ăn mòn xảy ra ở biên tiếp xúc epoxy-kim loại. Kết quả thể hiện trên Hình 7 a và b.

Trong cùng điều kiện thí nghiệm, trên mẫu có nền chưa biến tính có thể nhận thấy vùng ăn mòn (màu nâu đỏ của sản phẩm ăn mòn) lan rộng hơn so với mẫu có nền thép được xử lý.



Hình 7. Quan sát quá trình ăn mòn biên tiếp xúc epoxy-kim loại khi KCl tấn công ở phía biên a) nền thép có biến tính; b) nền thép không biến tính





Hình 8. Màng epoxy trên các nền thép được biến tính trong a) CrO4²⁻; b) trong ZrTi ; c) không biến tính. Mẫu ngâm trong KCl 3%

Với mẫu thép được biến tính, việc quan sát các vết cắt mẫu trong các trường hợp có và không có biến tính nền kim loại (biến tính trong CrO_4^{2-} để đối chứng) cũng đã thể hiện vai trò của lớp biến tính. Màng epoxy gần như bị phá vỡ hoàn toàn trên nền thép không biến tính. Biến tính bằng ZrTi cũng cho kết quả khả quan, tương tác được với lớp biến tính trong CrO_4^{2-} . Trên hình ảnh vết cắt không tiếp tục bị bong tróc khi ngâm. Vết cắt đã bị hạn chế, không bong tróc tiếp tục, hiệu ứng tự bảo vệ của màng có thể nhân thấy ở đây.

4. Kết luận

Đã tạo được lớp biến tính trên nền thép thường trong dung dịch chứa $0.01 \text{ M ZrF}_6^{2-}$ và $0.02 \text{ M TiF}_6^{2-}$.

Có mặt lớp biến tính, tổng trở của lớp phủ ổn định trong thời gian đo. Độ bám dính được cải thiện qua thí nghiệm ngâm mẫu trong môi trường ăn mòn KCl 3%.

Các kết quả ban đầu cho thấy lớp phủ epoxy trên các nền thép biến tính trong dung dịch ZrTi đã thể hiện được khả năng cải thiện độ bám dính của màng epoxy

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Trịnh Xuân Sén, Ăn mòn và Bảo vệ kim loại, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, 2006
- [2] R. Mohammad Hosseini, A.A. Sarabi, H. Eivaz Mohammadloo, M.Sarayloo, The performance improvement of Zr conversion coating through Mnincorporation: With and without organic coating, Surface & Coatings Technology 258 (2014) 437–446
- [3] G. Yoganandan, K. Pradeep Premkumar, J.N. Balaraju, Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium– cerium conversion coating developed on AA2024 alloy, *Surface & Coatings Technology* 270 (2015) 249-258
- [4] H. Vakili, B. Ramezanzadeh, R. Amini, The corrosion performance and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrates treated by cerium-based conversioncoatings, *Corrosion Science* 94 (2015) 466–475
- [5] X. Jiang, R. Guo, S. Jiang, Microstructure and corrosion resistance of Ce-V conversion coating on AZ31 magnesium alloy, Applied *Surface* Science (2015), ttp://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.195
- [6] P. Santa Coloma U. Izagirre Y. Belaustegi J.B. Jorcin, F.J. Cano N. Lape na, Chromium-free conversion coatings based on inorganic salts (Zr/Ti/Mn/Mo) for aluminum alloys used in aircraft applications, *Applied Surface Science*, Volume 345, 1 August 2015, 24-35.
- [7] Vale' rie Sauvant-Moynot, Serge Gonzalez, Jean Kittel, Self-healing coatings: An alternative route for anticorrosion protection, Progress in Organic Coatings 63 (2008) 307–315

(BBT nhận bài: 07/12/2016, hoàn tất thủ tục phản biện: 10/01/2017)