

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO LỚP PHỦ THÔNG MINH, THÂN THIỆN VỚI MÔI TRƯỜNG CHỐNG ẪN MÒN CHO CÁC THIẾT BỊ, CÔNG TRÌNH DẦU KHÍ

Đặng Đức Quỳnh¹, Bùi Thanh Ngọc¹, Hoàng Việt Hưng¹, Nguyễn Ngọc Diệp¹, Nguyễn Thị Ngọc Anh², Phạm Xuân Núi²

¹Tổng công ty Hóa chất và Dịch vụ Dầu khí (PVChem)

²Trường Đại học Mở - Địa chất (HUMG)

E-mail: quynhdd@pvchem.com.vn; phamxuannui@humg.edu.vn

<https://doi.org/10.47800/PVSI.2025.05-07>

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, hệ lớp phủ epoxy thông minh được chế tạo dựa trên ống nano halloysite (HNTs) chứa chất ức chế ăn mòn sodium molybdate (Na_2MoO_4) và vỏ là vi nang urea-formaldehyde microcapsules (UFMCs) với lõi chứa dầu hạt lanh (LO). Cấu trúc, liên kết hóa học, hình thái và tính chất nhiệt của vật liệu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) và phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Khi xảy ra quá trình ăn mòn, các vi nang UFMCs giải phóng dầu hạt lanh để lấp đầy vết nứt, đạt hiệu quả tự phục hồi khoảng 66% được xác định qua ảnh SEM. Khả năng chống ăn mòn của lớp phủ được đánh giá bằng phương pháp tổng trở điện hóa (EIS) và thử nghiệm phun sương muối gia tốc (ASST). Kết quả cho thấy lớp phủ epoxy thông minh duy trì khả năng bảo vệ bề mặt đến 888 giờ mà không xuất hiện dấu hiệu ăn mòn trên bề mặt. Các tính chất cơ lý của lớp phủ như độ bám dính, độ cứng, độ bền va đập và độ bền uốn cũng được nghiên cứu, đánh giá và so sánh với lớp phủ epoxy không chứa ống nano halloysite.

Từ khóa: Epoxy (EP), ống nano halloysite (HNT), vi nang (UFMCs/LO), chống ăn mòn.

1. Giới thiệu

Ăn mòn là nguyên nhân chính gây hư hỏng vật liệu, dẫn đến thiệt hại về kinh tế và tiềm ẩn nguy cơ mất an toàn nếu không được xử lý kịp thời [1, 2]. Nhiều quốc gia có chi phí xử lý ăn mòn chiếm tỷ lệ lớn, điển hình là Trung Quốc (3,34% GDP, tương đương hơn 310 tỷ USD), Mỹ (3,1% GDP, tương đương 276 tỷ USD). Nếu tỷ lệ tương tự được áp dụng cho nền kinh tế toàn cầu, tổng chi phí ăn mòn có thể lên tới gần 5 nghìn tỷ USD mỗi năm [3].

Trong ngành công nghiệp năng lượng, nhiều phương pháp được sử dụng để ngăn ngừa ăn mòn vật liệu kim loại, trong đó có sử dụng lớp phủ bảo vệ. Tuy nhiên, các lớp phủ thông thường suy giảm hiệu quả theo thời gian dưới tác động của môi trường, dẫn đến hình thành các khuyết tật hoặc vết nứt trên bề mặt. Các khuyết tật này không có khả năng tự phục hồi theo thời gian, dẫn đến quá trình ăn mòn ngày càng nghiêm trọng theo thời gian và giảm tuổi thọ công trình. Để cải thiện hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn, “lớp phủ thông minh” đã được phát triển

với các đặc tính đa chức năng như khả năng tự phục hồi và tự ức chế ăn mòn khi bị tác động bởi môi trường.

Lớp phủ đa chức năng chứa chất ức chế ăn mòn và tác nhân tự phục hồi đã được nghiên cứu trong những năm gần đây. Haddadi và cộng sự [4] đã tổng hợp thành công cấu trúc carbon sử dụng phương pháp tạo khuôn silica (templating silica) và kết nang chất ức chế 2-mercaptobenzimidazole (MBI). Karekar và cộng sự [5] đã chế tạo ống nano chứa các hạt nano zinc molybdate với lớp ngoài phủ benzotriazole tạo ra hệ vi nang nhả chậm chất ức chế ăn mòn khi đưa vào lớp phủ. Ubaid và cộng sự [6] đã tổng hợp lớp phủ thông minh dựa trên polymer mới chứa ống nano titania (TNTs) có hàm lượng khác nhau được bao bọc bằng dodecylamine (DOC). Xing và cộng sự [7] đã tải thành công Na_2MoO_4 vào các ống nano halloysite (HNTs) và kết nang chúng bằng phức Cu-BTA để bảo vệ thép carbon chống lại sự ăn mòn. Shchukina và cộng sự [8] đã nghiên cứu hệ ống chứa nano gồm silica mao quản trung bình và halloysite làm chất mang để phân tán chất ức chế ăn mòn 8-hydroxyquinoline cho kim loại khi chúng nhả chậm trong các điều kiện pH khác nhau. Kết quả cho thấy việc thêm 2% chất ức chế kết nang vào ống chứa nano đã



Ngày nhận bài: 2/8/2024

Ngày đánh giá và sửa chữa: 2/8/2024 - 30/5/2025

Ngày duyệt đăng: 30/5/2025

giảm hiệu ứng tách lớp xuống 2 - 3 lần và ngăn chặn sự hình thành ăn mòn rỗ.

Khả năng tự phục hồi của lớp phủ thông minh được hiểu là khả năng tự hàn gắn (sửa chữa) toàn bộ hoặc một phần các khu vực bị hư hỏng do quá trình lão hóa hoặc tác động của môi trường. Đối với lớp phủ tự phục hồi để bảo vệ chống ăn mòn, có 2 nhiệm vụ chính là: (i) sửa chữa các khuyết tật trong lớp phủ polymer bằng việc bổ sung các tác nhân polymer hóa và (ii) ức chế các vùng bị ăn mòn nhờ sự có mặt của chất ức chế ăn mòn [9 - 11].

Khi các công trình hoặc thiết bị dầu khí ngoài khơi bị ăn mòn do sự suy giảm của lớp phủ bảo vệ, việc bảo dưỡng, sửa chữa vị trí lớp phủ hư hỏng gặp nhiều khó khăn. Vì vậy, sử dụng lớp phủ thông minh tự phục hồi dưới tác động của các điều kiện môi trường (như nhiệt độ, pH...) cho phép hạn chế và giảm thiểu quá trình ăn mòn.

Trong nghiên cứu này, lớp phủ nanocomposite thông minh được nghiên cứu, chế tạo trên cơ sở ống nano halloysite được nạp chất ức chế ăn mòn (Na_2MoO_4) và vi nang UFMcs được bọc dầu hạt lạnh làm tác nhân tự phục hồi (UFMcs/LO). Dưới tác động của môi trường, khi lớp phủ có khuyết tật hoặc hư hỏng, khả năng phục hồi của lớp phủ được thể hiện qua sự hình thành liên kết ngang của dầu hạt lạnh chứa trong lớp vỏ urea-formaldehyde, cùng với đó là khả năng ức chế ăn mòn do sự giải phóng Na_2MoO_4 chứa trong các ống nano halloysite. Các đặc trưng hình thái học bề mặt, cấu trúc pha, độ bền nhiệt của nanocomposite chế tạo đã được thực hiện để làm sáng tỏ vai trò của HNTs, tác nhân tự phục hồi và chất ức chế ăn mòn trong việc cải thiện khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ nanocomposite so với lớp phủ epoxy không chứa HNTs.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Thực nghiệm

2.1.1. Nguyên, vật liệu

Các hóa chất sử dụng như sodium molybdate (Na_2MoO_4), ống nano halloysite, hydrochloric acid, formaldehyde, ammonium chloride, resorcinol, n-octanol, urea, butanol, ethanol, polyvinyl alcohol (PVA) đều có xuất xứ từ hãng Across và Sigma-Aldrich với độ tinh khiết trên 99%. Epoxy WSR 6101-E44, chất đóng rắn epotec 7302, chất phá bọt, tạo màu, TiO_2 bột có nguồn gốc từ Hàn Quốc. Dầu hạt lạnh được sản xuất tại Việt Nam. Tấm thép CT3 (GOST 380-94) có kích thước $150 \times 100 \times 1$ mm với thành phần: C = 0,14 - 0,22%; Mn = 0,4 - 0,65%; Si = 0,15 - 0,30%; Cu = 0,25 - 0,4%; Fe = 97 - 98,2%; P $\leq$ 0,04%, S $\leq$

0,05%; S $\leq$ 0,05%; Cr $\leq$ 0,3%; Ni $\leq$ 0,3%; Cu $\leq$ 0,3%. Bề mặt của thép CT3 được mài cơ học bằng các loại giấy nhám P-600, P-800, P-1.000 và được rửa sạch trong dòng nước chảy, sau đó được xử lý bằng dung môi trước khi sử dụng.

2.1.2. Tổng hợp HNTs/ Na_2MoO_4

Quy trình tổng hợp chất ức chế ăn mòn được thực hiện như sau: 3 g HNTs được phân tán trong 50 ml nước cất ở 24 giờ cho quá trình trương nở HNTs tạo dung dịch huyền phù. Tiếp đó, cho 17 g Na_2MoO_4 vào dung dịch huyền phù chứa halloysite và khuấy liên tục trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó rung siêu âm trong 30 phút. Hỗn hợp HNTs/ Na_2MoO_4 được ủ ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Sau đó, dung dịch hỗn hợp này được ly tâm, thu lấy phần chất rắn màu trắng và sấy khô ở 60°C trong 12 giờ thu được HNTs/ Na_2MoO_4 dạng bột.

2.1.3. Tổng hợp vi nang UFMcs bọc dầu hạt lạnh

Vi nang UFMcs được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp: Hòa tan 10 ml PVA (5% khối lượng) vào 290 ml nước cất tại nhiệt độ phòng. Trong quá trình khuấy, thêm vào lần lượt 0,5 g urea, 0,5 g NH_4Cl , 0,5 g resorcinol và sử dụng hydrochloric acid để điều chỉnh pH của hỗn hợp về pH3. Sau khi thêm 1 - 2 giọt n-octanol làm chất chống tạo bọt, 30 ml dầu hạt lạnh được thêm từ từ vào dung dịch và để ổn định trong 10 phút. Sau đó thêm 11,6 ml formaldehyde (37% khối lượng trong dung dịch nước), khuấy hỗn hợp liên tục trong 4 giờ ở 55°C với tốc độ khuấy 900 vòng/phút. Kết thúc phản ứng, hỗn hợp được làm nguội đến nhiệt độ phòng, lọc và rửa bằng nước và ethanol. Các vi nang sau đó được lọc và sấy khô.

2.1.4. Tổng hợp lớp phủ epoxy thông minh

Sử dụng 7 g vi nang tự phục hồi UFMcs bọc dầu hạt lạnh và 7 g chất ức chế ăn mòn được thêm vào 50 g epoxy WSR 6101-E44, khuấy đều cho đến khi nguyên liệu được trộn đều. Sau đó, thêm phụ gia khử bọt TiO_2 (5% khối lượng), phụ gia phân tán, chất tạo màu và dung môi butanol khuấy đều cho đến khi hỗn hợp đạt độ mịn đáp ứng tiêu chuẩn TCVN 2091:2015.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Đặc trưng cấu trúc pha của vật liệu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng hệ D8 ADVANCE, Bruker - Đức (bức xạ Cu K α , $\lambda = 0,154$ nm, với tốc độ quét $3^\circ/\text{phút}$, góc quét $2\theta = 0 - 80^\circ$). Các liên kết của mẫu tổng hợp được xác định bằng phổ hồng ngoại (FT-IR) (Bruker Tensor-27, Đức), với độ chính xác 0,1% T,

số sóng từ 400 - 4.000 cm^{-1} . Sự phân hủy nhiệt của vật liệu được xác định bằng máy phân tích TGA pyris 4.000 (PerkinElmer) trong khoảng 0 - 800°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút. Hình thái học của vật liệu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), sử dụng máy Hitachi S4800 (Nhật Bản) với độ phóng đại 5.000 lần. Thành phần nguyên tố được xác định bằng phổ tán xạ tia X theo năng lượng (EDS) trên thiết bị JEOL JMS 6490 (Nhật Bản).

Lớp phủ tạo thành được thử nghiệm độ bền va đập (Mode 304, Erichsen), độ bền uốn theo tiêu chuẩn ASTM D968 và độ bám dính theo tiêu chuẩn ISO 2409 với cấp 0 là độ bám dính tốt nhất và cấp 5 là độ bám dính kém nhất. Đo độ bám dính bằng phương pháp rạch theo tiêu chuẩn ASTM D3359-97 với 6 mức độ đánh giá từ 0 - 5.

Thử nghiệm phun mù muối được thực hiện theo tiêu chuẩn JIS H 8502:1999 sử dụng thiết bị Q-FOG CCT 600 với nồng độ NaCl 3,5% ở pH 6,5 - 7,2; áp suất phun 1 atm và tốc độ phun 2 ml/giờ/80 cm^2 . Phổ tổng trở điện hóa (EIS) được thực hiện trên thiết bị Biologic (VSP-300, Pháp).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hình thái học và cấu trúc pha của vật liệu

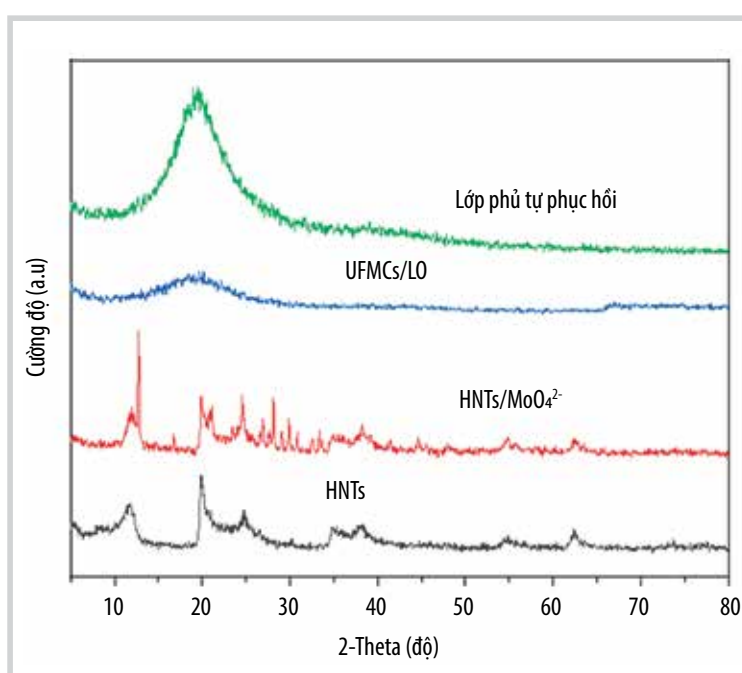
Để xác định cấu trúc pha của vật liệu tổng hợp, phương pháp nhiễu xạ tia X được thực hiện và kết quả được thể hiện ở Hình 1. Kết quả Hình 1 cho thấy ở vùng góc rộng $2\theta = 20 - 80^\circ$, các peak (đỉnh) đặc trưng của HNTs ở $2\theta = 11,7^\circ$; 20° và $25,3^\circ$. Sau khi nạp Na_2MoO_4 vào HNTs có sự xuất hiện thêm các đỉnh tại $2\theta = 12,76^\circ$; $24,56^\circ$; $28,12^\circ$; $29,08^\circ$ và $29,86^\circ$ đặc trưng cho Na_2MoO_4 [12]. Điều này chứng minh rằng chất ức chế ăn mòn Na_2MoO_4 được nạp thành công vào HNTs.

Giản đồ nhiễu xạ tia X của vi nang urea-formaldehyde bọc dầu hạt lạnh (UFMCs/LO) đã thể hiện quá trình trùng hợp tạo ra các hạt vi nang urea-formaldehyde ở trạng thái vô định hình. Đỉnh nhiễu xạ xuất hiện ở $2\theta = 19,5^\circ$ đặc trưng của urea-formaldehyde. Cấu trúc này đã thể hiện UFMCs đóng vai trò là lớp vỏ bọc dầu hạt lạnh. Kết quả XRD của lớp phủ thông minh cũng được thể hiện trong Hình 1. Có thể thấy rằng có một đỉnh đặc trưng ở $2\theta = 19,5^\circ$

và không có các đỉnh khác [13]. Kết quả thu được cho thấy lớp phủ thông minh được hình thành ở trạng thái vô định hình.

Để xác nhận việc nạp thành công chất ức chế ăn mòn Na_2MoO_4 vào ống HNTs, tiến hành phân tích phổ FT-IR trên các mẫu HNTs và HNTs được nạp Na_2MoO_4 . Phổ FT-IR của HNTs nguyên chất (Hình 2) xác nhận sự có mặt của dải hấp thụ kéo dài Al₂O-H đặc trưng ở các đỉnh tại 3.692 cm^{-1} và 3.620 cm^{-1} cho thấy 2 nguyên tử Al được liên kết với một nhóm -OH trong mặt phẳng Si-O-Si kéo dài tại 995 cm^{-1} và dải biến dạng Al₂O-H ở 903 cm^{-1} . So sánh 2 phổ trong Hình 2 cho thấy Na_2MoO_4 được nạp trong HNTs thể hiện ở các dao động đặc trưng tại 936 cm^{-1} , 855 cm^{-1} và 826 cm^{-1} , phù hợp với các kết quả nghiên cứu của Xing và cộng sự [7]. Qua kết quả phân tích XRD và FT-IR xác nhận chất ức chế ăn mòn Na_2MoO_4 đã được nạp vào ống HNTs.

Phổ FT-IR của UFMCs bọc dầu hạt lạnh được thể hiện tại Hình 2. Có thể nhận thấy, dải hấp thụ rộng ở tần số 3.287 cm^{-1} thể hiện sự chồng chéo của liên kết N-H và liên kết O-H của urea-formaldehyde. Đỉnh nhọn nhỏ tại 3.011 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của C-H, trong khi đó các đỉnh tại 2.925 cm^{-1} và 2.854 cm^{-1} thể hiện sự có mặt của các liên kết O-H và C-H kéo dài. Đỉnh nhọn tại 1.745 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm carbonyl C=O. Kết quả này cho thấy có sự hiện diện của dầu hạt lạnh trong vi nang urea-formaldehyde. Ngoài ra còn có một đỉnh mới tại 1.542 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết N-H chứng minh cho sự hình thành vi nang urea-formaldehyde. Đỉnh tại 1.378 cm^{-1} thể hiện cho liên kết C-H và 1.242 cm^{-1} tương ứng với dao động C-N. Các dao động của liên kết C-H và C-N đều hiện diện trong cả UFMCs và dầu hạt lạnh [14].

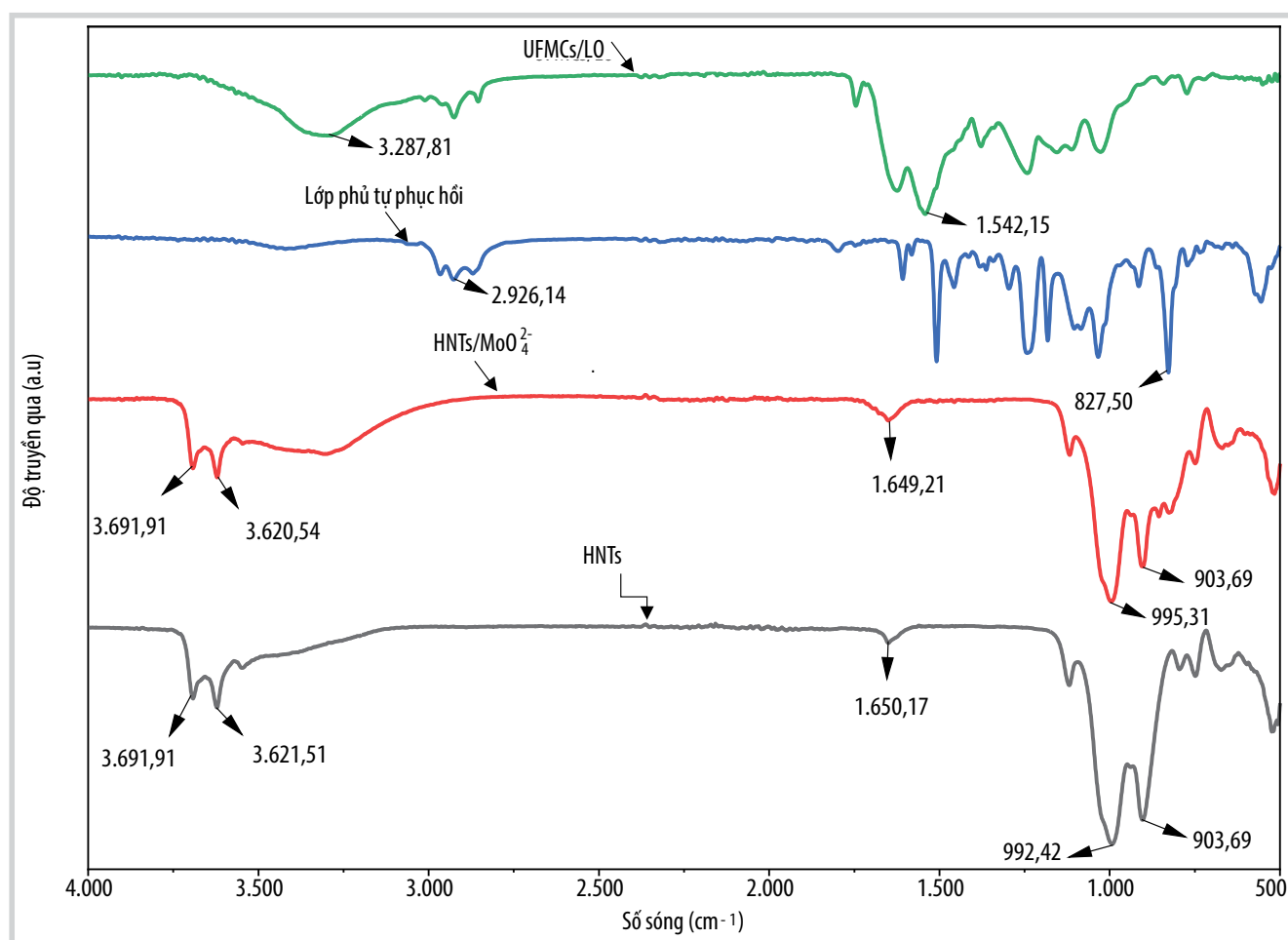


Hình 1. Giản đồ XRD của HNTs, HNTs/ Na_2MoO_4 , UFMCs/LO và lớp phủ tự phục hồi.

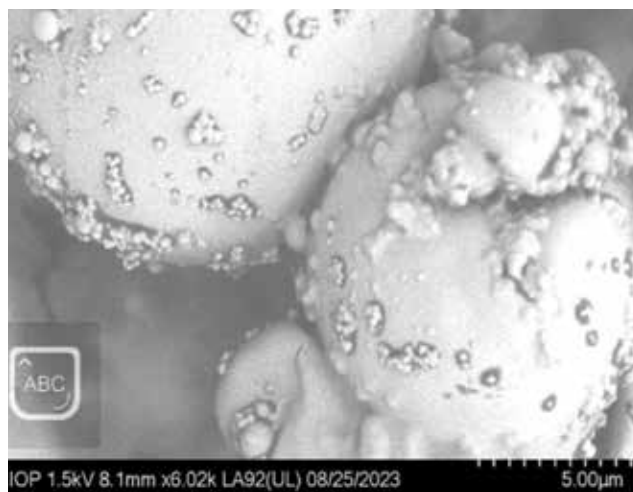
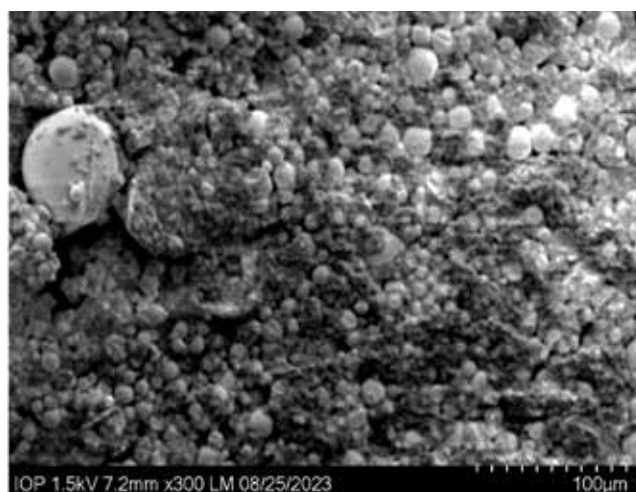
Kết quả phân tích đặc trưng liên kết của lớp phủ thông minh nanocomposite cho thấy các đặc trưng cho oxirane với sự giãn mạch của oxirane trong liên kết C–O–C của ether, biến dạng $-\text{CH}_3$ và liên kết C–C của vòng thơm tương ứng. Phân tích FT-IR cũng đã xác nhận việc nạp thành công Na_2MoO_4 vào HNTs và quá trình bao bọc dầu hạt lạnh bằng vỏ vi nang urea-formaldehyde dẫn đến sự

phát triển của lớp phủ nanocomposite khi gia cố chúng vào phức hợp epoxy.

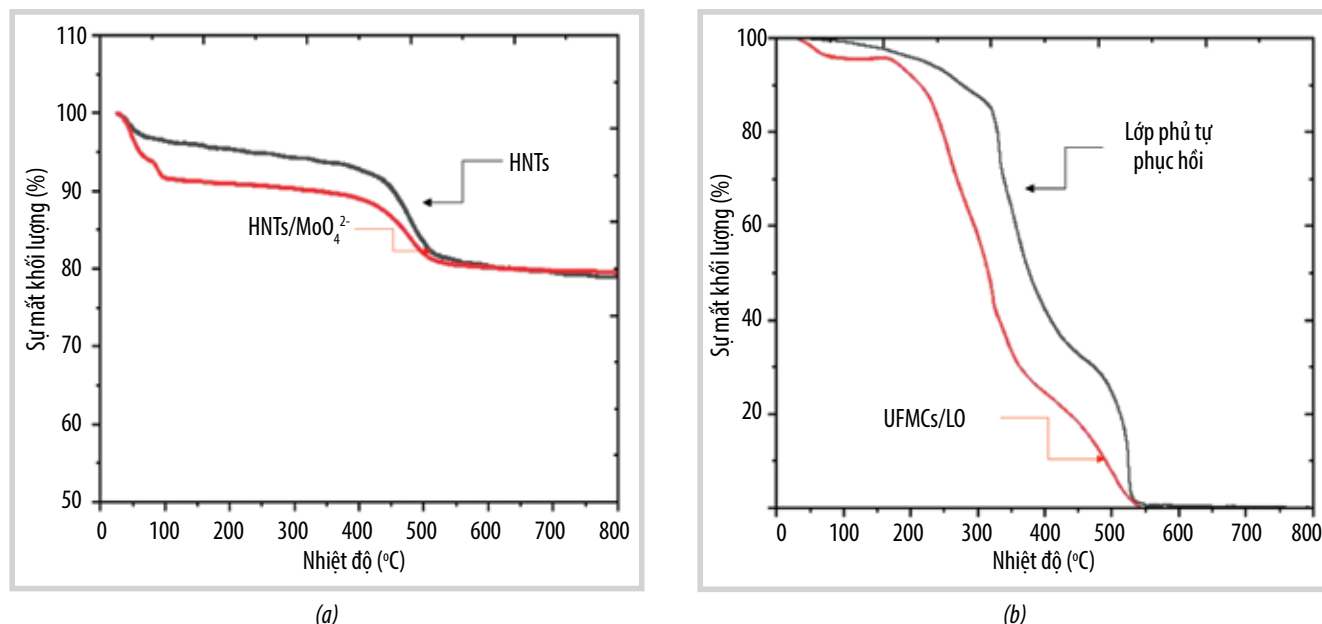
Ảnh SEM của vi nang urea-formaldehyde bao bọc dầu hạt lạnh được hiển thị trong Hình 3. Hình 3 cho thấy vi nang đạt được cấu trúc dày đặc hơn, có hình cầu và không xuất hiện vết nứt. Có một số sự thay đổi về kích thước của



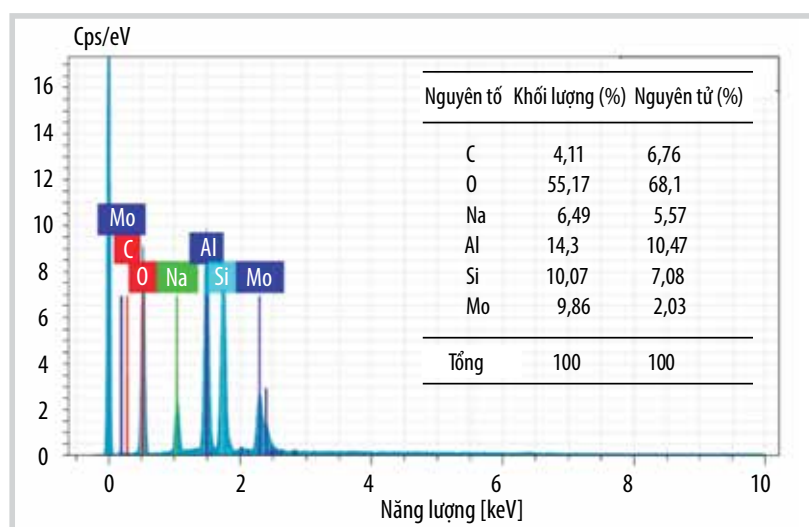
Hình 2. Phổ FT-IR của HNTs, HNTs/MoO₄²⁻, UFMcs/LO và lớp phủ tự phục hồi.



Hình 3. Ảnh SEM của vi nang UFMcs/LO.



Hình 4. Đường cong TGA của (a) HNTs, HNTs/MoO₄²⁻ và (b) UFMcs/LO và lớp phủ tự phục hồi.



Hình 5. Giản đồ EDX của HNTs/Na₂MoO₄.

vi nang siêu nhỏ tùy thuộc vào tốc độ khuấy của quá trình tổng hợp. Tốc độ khuấy càng cao thì hình thái cầu của vi nang tổng hợp được sẽ mịn hơn. Bề mặt thô ráp bên ngoài của viên nang siêu nhỏ giúp tăng khả năng liên kết với ma trận lớp phủ.

3.2. Độ ổn định nhiệt của vật liệu

Độ ổn định nhiệt của HNTs và HNTs/Na₂MoO₄ được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Hình 4a cho thấy HNTs có độ ổn định nhiệt tốt lên đến 400°C thể hiện qua sự suy giảm khối lượng không đáng kể. Việc giảm khối lượng ban đầu ở 100°C là do sự bay hơi của hơi nước trong HNTs. Trong giai đoạn thứ hai, khối lượng của vi nang gần như không thay đổi cho đến khoảng 380°C. Tuy nhiên khi nhiệt độ tăng đến khoảng 482,4°C đã làm giảm 11,72% khối lượng, có thể do sự phá hủy cấu trúc giữa các lớp vật liệu. Với HNTs đã được nạp chất ức chế ăn mòn Na₂MoO₄, giai đoạn đầu giảm 10,38% khối lượng, có thể do lượng

ẩm trong vật liệu bay hơi. Trong giai đoạn thứ hai, khối lượng không bị sụt giảm nhiều, ổn định cho đến khi xuất hiện đỉnh tỏa nhiệt tại 481,03°C làm giảm 10,84% khối lượng của vật liệu. Như vậy đã có sự chuyển pha thể hiện cấu trúc của ống HNTs được nạp Na₂MoO₄ bị phá hủy. Qua kết quả đánh giá độ bền nhiệt có thể kết luận ống halloysite được nạp chất ức chế ăn mòn có độ bền nhiệt lên tới 481,03°C đã làm giảm 10,84% khối lượng.

Hình 4b phân tích độ ổn định nhiệt của vi nang urea-formaldehyde. Trong giai đoạn đầu, xuất hiện đỉnh tỏa nhiệt ở 179°C quá trình giảm khối lượng diễn ra chậm, có thể do độ ẩm hấp phụ trong vi nang urea-formaldehyde bay hơi. Trong giai đoạn tiếp theo, từ 200 - 380°C khối lượng giảm nhanh, cho thấy quá trình phân hủy dầu hạt lanh và vỏ vi nang urea-formaldehyde. Đường cong giảm khối lượng ở khoảng 210°C là do sự phân hủy của vỏ vi nang urea-formaldehyde. Điểm sôi của dầu hạt lanh được xác định ở khoảng 175°C. Những kết quả này đã xác nhận rằng các viên nang siêu nhỏ có chứa cả dầu hạt lanh và urea-formaldehyde. Từ kết quả phân tích TGA của lớp phủ thông minh cho thấy lớp phủ giảm khối lượng không đáng kể cho đến khi nhiệt độ đạt

tới 333,45°C. Tuy nhiên, khi nhiệt độ tăng từ 350 - 522°C, khối lượng giảm tới 55,1% do chuỗi liên kết dài của nhựa epoxy bị đứt. Nhiệt độ tăng trên 500°C, lớp phủ liên tục giảm khối lượng, có thể do sự phân hủy của các chất phụ gia phủ khác. Những phát hiện này phù hợp với kết quả nghiên cứu trước đó [15, 16].

Kết quả phân tích EDX (Hình 5) cho thấy thành phần của HNTs được nạp Na_2MoO_4 bao gồm Na, Mo và O. Bên cạnh đó, một lượng nhỏ carbon xuất hiện trong HNTs/ Na_2MoO_4 có thể là tạp chất lẫn vào mẫu trong quá trình xử lý.

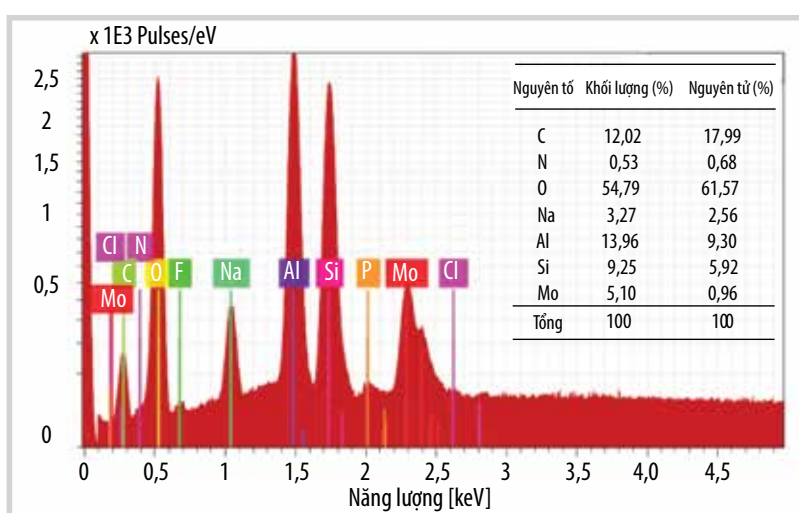
Kết quả phân tích EDX trên lớp phủ nanocomposite (Hình 6) cho thấy sự xuất hiện nguyên tố Na, Mo, C, N với hàm lượng theo khối lượng lần lượt là 3,27%, 5,1%, 12,02% và 0,53%, khẳng định các nguyên tố trong hợp chất ức chế ăn mòn Na_2MoO_4 có mặt trong lớp phủ thông minh.

3.3. Hiệu suất tự phục hồi của lớp phủ thông minh

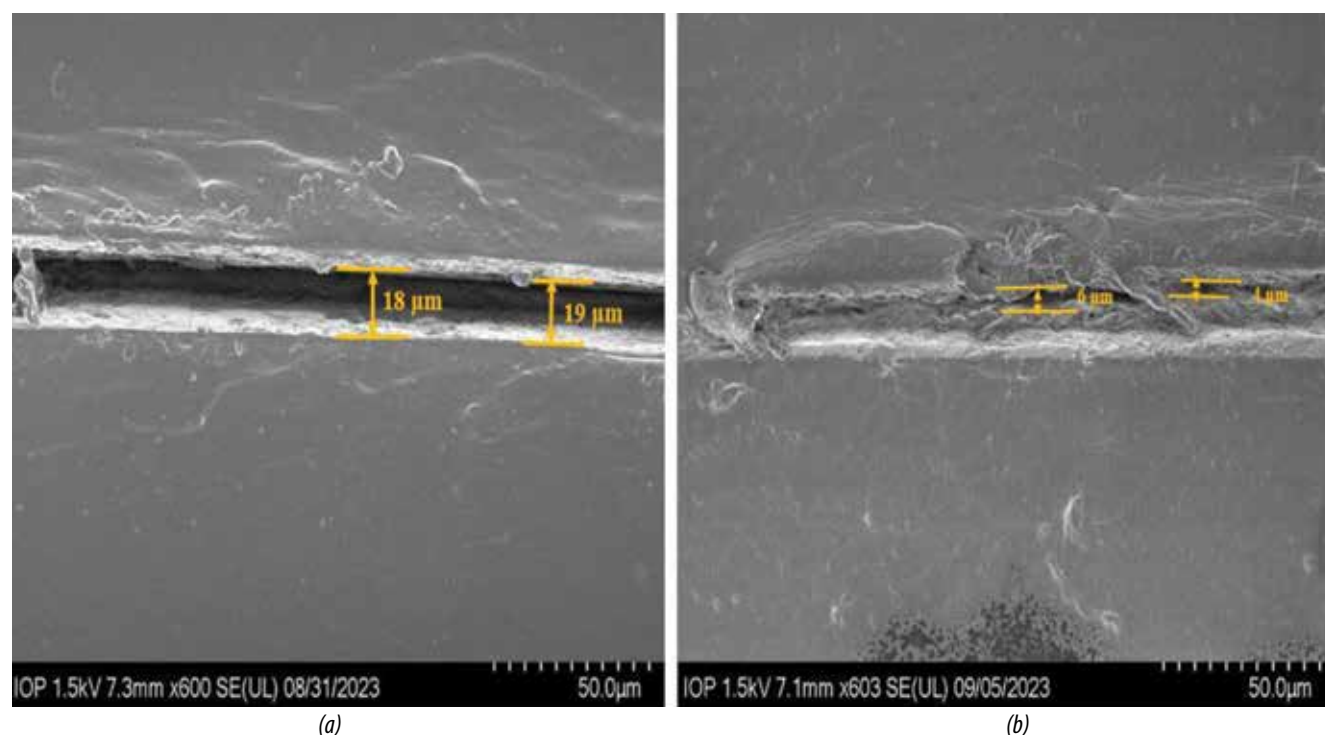
Để nghiên cứu hiệu suất tự phục hồi của lớp phủ thông minh, kỹ thuật hiển vi

điện tử quét (SEM) được sử dụng để xác định hình thái học bề mặt tại vị trí khuyết tật nhân tạo được tạo ra trên bề mặt lớp phủ và được thử nghiệm 5 ngày ở môi trường khí quyển (Hình 7a). Hình ảnh SEM được chụp ở các khoảng thời gian khác nhau sau khi mẫu lớp phủ được tạo khuyết tật. Kết quả cho thấy khả năng tự phục hồi của lớp phủ composite tăng dần sau khoảng 5 ngày (Hình 7b).

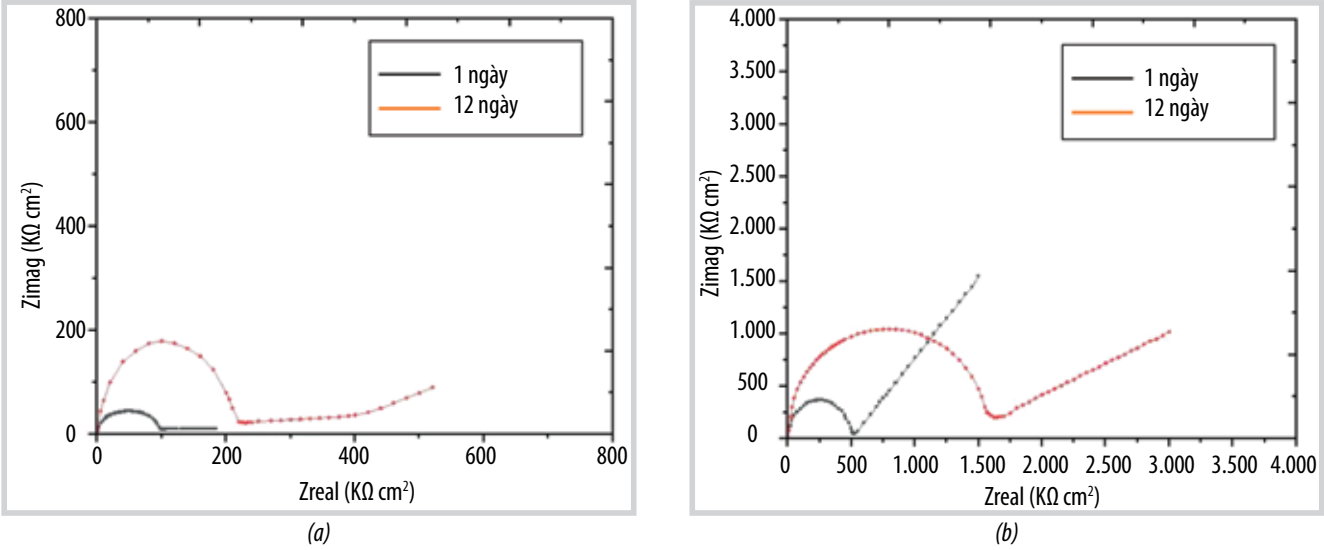
Chiều rộng khuyết tật nhân tạo giảm từ 18 μm ở ngày thứ nhất xuống còn 6 μm sau 5 ngày, tương ứng khả năng tự phục hồi với hiệu suất đạt 66%. Cơ chế của quá trình này có thể giải thích là do khi lớp phủ chịu tác động cơ học hoặc hóa học, lớp vỏ urea-formaldehyde sẽ vỡ ra, dầu lanh bên trong sẽ thực hiện phản ứng ngưng tụ trong không khí, tạo thành một lớp màng cứng bảo vệ bề mặt của vật liệu [16]. Quá trình trùng hợp



Hình 6. Giản đồ EDX của lớp phủ tự phục hồi.



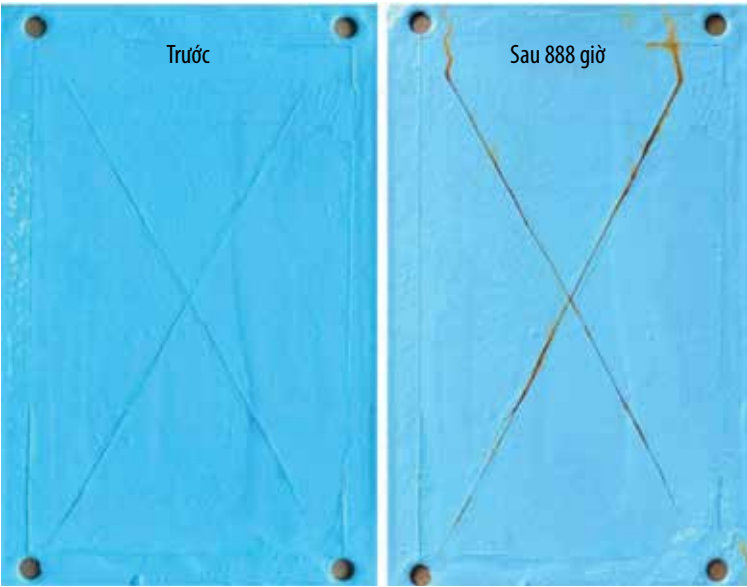
Hình 7. Ảnh SEM của mẫu bị xước (a) lúc đầu và (b) sau 5 ngày.



Hình 8. Giản đồ EIS Nyquist của (a) lớp phủ epoxy (EP) nguyên chất và (b) lớp phủ tự phục hồi sau 1 ngày và 12 ngày được ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%.

Bảng 1. Tính chất cơ học của sơn epoxy nguyên chất và sơn phủ thông minh

TT	Chỉ số	Epoxy thông thường	Lớp phủ thông minh
1	Độ bám dính, ASTM D3359-97	3B	5B
2	Khả năng chống va đập (kg.cm)	20	200
3	Độ bền uốn (mm)	—	10
4	Độ cứng (kg.cm)	—	0,8
5	Thời gian khô bề mặt (phút)	300	240

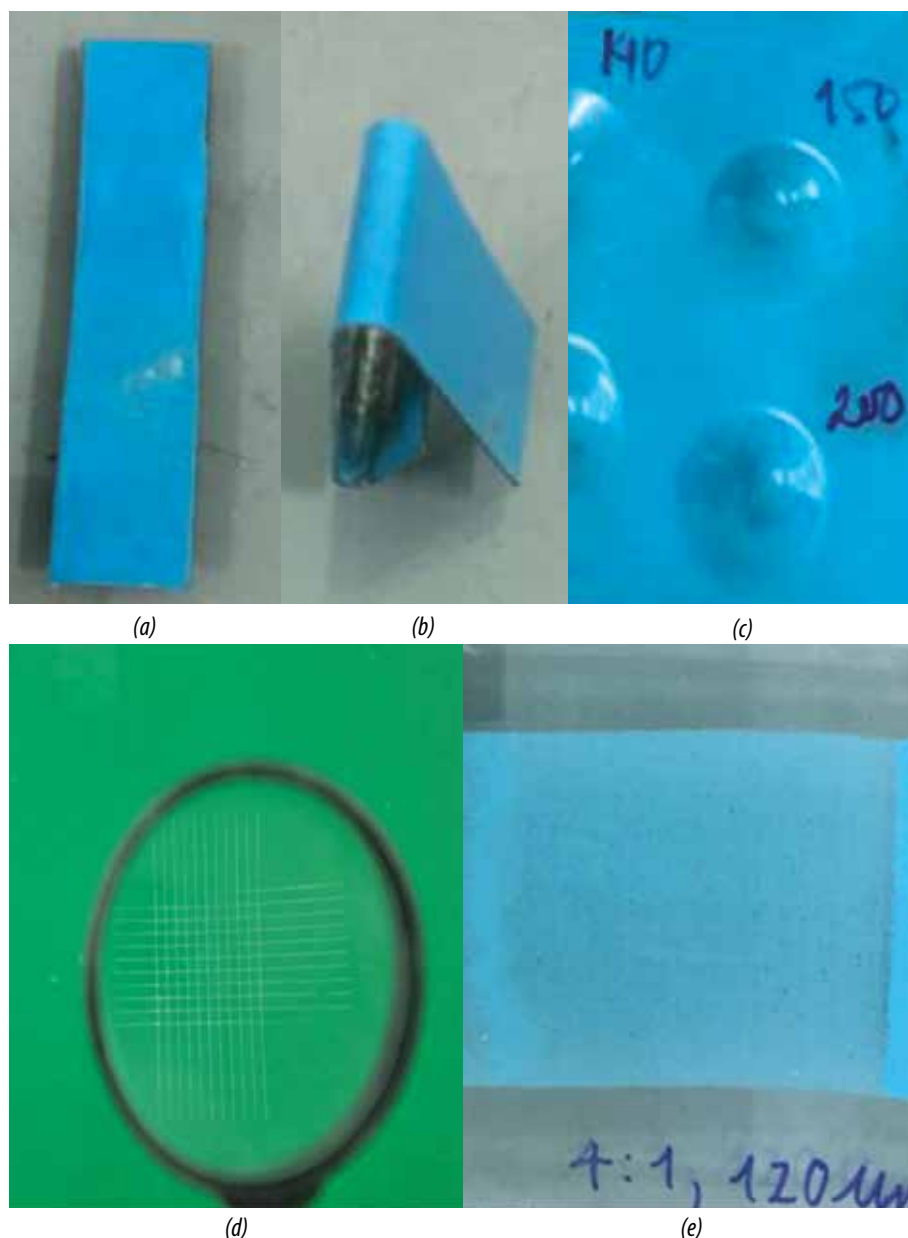


Hình 9. Hình ảnh lớp phủ tự phục hồi trước và sau 888 giờ thử nghiệm phun mù muối sử dụng dung dịch NaCl 3,5%.

diễn ra dễ dàng nhờ hàm lượng cao alpha-linoleic acid có trong dầu hạt lanh. Một điều cần lưu ý là lớp vỏ vi nang phải vừa có tính dẻo để chứa chất tự phục hồi, vừa có khả năng dễ vỡ khi bị va đập nên việc lựa chọn lớp vỏ urea-formaldehyde là một lựa chọn phù hợp. Ngoài ra, sự thay đổi độ pH cục bộ xảy ra trong quá trình ăn mòn giúp kích hoạt sự giải phóng Na_2MoO_4 trong HNTs, từ đó hỗ trợ khả năng chống ăn mòn cho lớp phủ.

3.4. Đánh giá khả năng chống ăn mòn của lớp phủ thông minh

Hình 8a và 8b trình bày phổ tổng trở điện hóa dạng Nyquist của mẫu thép phủ epoxy (Hình 8a) và lớp phủ epoxy thông minh (Hình 8b). Giản đồ Nyquist của lớp phủ epoxy và epoxy thông minh, sau 12 ngày điện trở màng (tương ứng với bán cung tần số cao) đều tăng so với ngày đầu tiên, chứng tỏ khả năng tự phục hồi của cả 2 lớp phủ epoxy. Sự gia tăng này có thể là do sự giải phóng của dầu hạt lanh với độ phủ trong vùng trầy xước và sự hình thành các mối liên kết trong cấu trúc epoxy. Tuy nhiên, sau 12 ngày ngâm lớp phủ epoxy thông minh cho thấy hình bán cung lớn hơn rõ rệt tương ứng với điện trở màng sơn khoảng $1.500 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$. Trong khi đó, lớp phủ epoxy nguyên chất có hình bán cung chỉ đạt khoảng $204 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$. Kết quả này cho thấy vai trò của vi nang UFMcs/LO trong việc hình thành liên kết bề mặt và một lần nữa khẳng định lớp phủ epoxy thông minh có khả năng chống ăn mòn cao hơn rất nhiều so với lớp phủ epoxy nguyên chất.



Hình 10. Các thử nghiệm (a, b) Độ bền uốn; (c) Độ bền va đập; (d) Độ bám dính và (e) Độ cứng của lớp phủ thông minh.

Thử nghiệm phun mù muối được thực hiện theo chu kỳ theo tiêu chuẩn JIS H 8502 8502:1999 trên lớp sơn có chứa khuyết tật nhân tạo. Dung dịch thử nghiệm là NaCl 3,5%, pH trong khoảng 6,5 - 7,2, tốc độ phun 1 - 2,5 ml/giờ/cm², áp suất phun 1 atm và nhiệt độ bồn 35 ± 2°C. Hình 9 trình bày bề mặt của lớp phủ epoxy thông minh trước và sau 888 giờ (37 ngày) thử nghiệm phun mù muối. Khả năng chống ăn mòn của lớp phủ epoxy thông minh được đánh giá định tính thông qua sự xuất hiện gỉ đỏ theo chu kỳ phun mù muối. Kết quả cho thấy sau 37 ngày thử nghiệm phun mù muối không thấy xuất hiện vết gỉ đỏ rõ ràng trên bề mặt. Kết quả thử mù muối của epoxy nguyên chất với epoxy thông minh này sẽ được nhóm tác giả thực hiện trong nghiên cứu tiếp theo.

Để đáp ứng điều kiện làm việc thực tế, các tính chất cơ lý của lớp phủ thông minh được xác định độ bám dính (theo tiêu chuẩn ASTM D3359-97), độ bền uốn (theo tiêu chuẩn ASTM



Hình 11. Kết quả thử nghiệm lớp phủ epoxy thông minh tại khu vực đường ống công nghệ U34 (VT2) của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất sau 8 tháng.



Hình 12. Kết quả thử nghiệm lớp phủ epoxy thông minh tại thiết bị Air Plan 40V8002 Nhà máy Đạm Phú Mỹ sau 2 tháng.



(a)

(b)

Hình 13. Kết quả thử nghiệm lớp phủ epoxy thông minh tại khu vực đường ống PVOIL sau 1 tháng (a) và 2 tháng (b).

D522) và độ bền va đập (theo tiêu chuẩn ASTM D2794). Với phép đo độ bền va đập được lấy kết quả trung bình sau 3 lần va đập liên tiếp. Kết quả được thể hiện ở Bảng 1 và Hình 10.

Kết quả Bảng 1 cho thấy độ bền uốn và độ bền va đập của lớp phủ thông minh đều vượt thang đo. Độ bám dính của màng sơn đạt mức 5B do vết cắt màng sơn không bị xước, các cạnh bị cắt không bị tách ra. Độ cứng màng sơn đạt mức trung bình.

3.5. Ứng dụng hệ lớp phủ epoxy thông minh tại các công trình dầu khí

Ứng dụng hệ lớp phủ epoxy thông minh tại các công trình dầu khí Hệ lớp phủ epoxy thông minh do nhóm nghiên cứu chế tạo được ứng dụng thử nghiệm tại 4 công trình gồm: Khu vực tuyến ống/bồn bể Nhà máy Lọc dầu Dung Quất (BSR), Nhà máy Đạm Phú Mỹ, Kho xăng dầu Cù Lao Tào (PVOIL Miền Đông) và Kho xăng dầu Thăng Nhất (PVOIL Miền Đông). Đây là các môi trường có điều kiện ăn mòn khắc nghiệt, đặc trưng bởi độ ẩm cao, hơi muối, dầu khí bay hơi và dao động nhiệt độ lớn.

Hệ sơn epoxy thông minh được thi công với tổng chiều dày màng 250 - 300 μm gồm 2 lớp: lớp epoxy gốc

chức năng kết hợp chất ức chế $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{HNTs}$, và lớp phủ chứa vi nang UFMCS/LO đảm nhiệm chức năng tự phục hồi. Các mẫu đối chứng sử dụng sơn epoxy truyền thống cũng được thi công song song để so sánh.

Kết quả theo dõi trong thời gian 6 - 9 tháng cho thấy tại các công trình, không ghi nhận hiện tượng phồng rộp, tách lớp hoặc ăn mòn xuyên màng đối với hệ lớp phủ thông minh, trong khi các điểm đối chứng xuất hiện các vết xước nhỏ và ăn mòn cục bộ sau 3 - 5 tháng.

Kết quả thử nghiệm tại hiện trường cho thấy hệ lớp phủ epoxy thông minh hoạt động ổn định, có khả năng tự bảo vệ và tự phục hồi, đặc biệt tại các vị trí chịu tác động cơ học hoặc tiếp xúc trực tiếp với môi trường ăn mòn. Việc ứng dụng thử nghiệm thành công tại các công trình quy mô khác nhau chứng minh tính khả thi, bền vững và tiềm năng ứng dụng của sản phẩm.

4. Kết luận

Lớp phủ thông minh tự phục hồi thân thiện với môi trường đã được tổng hợp thành công dựa trên hệ thống vi nang với lớp lõi-vỏ được làm từ nhựa urea-formaldehyde (vỏ), dầu hạt lanh (lõi) và sử dụng HNTs làm hệ thống chứa chất ức chế ăn mòn Na_2MoO_4 . Kết quả thu được cho thấy

đã hình thành hệ thống vi nang dầu hạt lanh bọc trong lớp vỏ UFMCS. Chất ức chế ăn mòn Na_2MoO_4 được nạp vào ống nano halloysite. Chức năng tự phục hồi của lớp phủ thông minh được thể hiện qua các khuyết tật nhân tạo trên ảnh SEM với hiệu suất đạt 66% sau 5 ngày. Khả năng chống ăn mòn của lớp phủ thông minh được đánh giá thông qua EIS sau 12 ngày và thử nghiệm phun mù muối bề mặt kéo dài 888 giờ (37 ngày), cho thấy lớp phủ duy trì hiệu quả bảo vệ cao. Kết quả khảo sát tính chất vật lý của lớp phủ thông minh cho thấy các giá trị mà lớp phủ thông minh thu được có đặc tính vượt trội so với lớp phủ epoxy thông thường.

Tài liệu tham khảo

- [1] Xuteng Xing, Jihui Wang, Qiushi Li, Wenbin Hu, and Jing Yuan, "A novel acid-responsive HNTs-based corrosion inhibitor for protection of carbon steel", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 553, pp. 295 - 304, 2018. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.05.072.
- [2] Huige Wei, Yiran Wang, Jiang Guo, Nancy Z. Shen, Dawei Jiang, Xi Zhang, Xingru Yan, Jiahua Zhu, Qiang Wang, Lu Shao, Hongfei Lin, Suying Wei, and Zhanhu Guo "Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings", *Journal of Materials Chemistry A*, Volume 3, Issue 2, pp. 469 - 480, 2015. DOI: 10.1039/C4TA04791E.
- [3] Baorong Hou, Xiaogang Li, Xiumin Ma, Cuiwei Du, Dawei Zhang, Meng Zheng, Weichen Xu, Dongzhu Lu, and Fubin Ma, "The cost of corrosion in China", *Materials Degradation*, Volume 4, 2017.
- [4] S.A. Haddadi, S.A.A Ramazani, M. Mahdavian, P. Taheri, and J.M.C. Mol, "Fabrication and characterization of graphene-based carbon hollow spheres for encapsulation of organic corrosion inhibitors", *Chemical Engineering Journal*, Volume 352, pp. 909 - 922, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2018.06.063.
- [5] Sammit E. Karekar, Uday D. Bagale, Shirish H. Sonawane, Bharat A. Bhanvase, and Dipak V. Pinjari, "A smart coating established with encapsulation of Zinc Molybdate centred nanocontainer for active corrosion protection of mild steel: release kinetics of corrosion inhibitor", *Composite Interfaces*, Volume 25, Issue 9, pp. 785 - 808, 2018. DOI: 10.1080/09276440.2018.1439631.
- [6] Fareeha Ubaid, Nazal Naeem, R.A. Shakoar, Ramazan Kahraman, Said Mansour, and Atef Zekri, "Effect of concentration of DOC loaded TiO_2 nanotubes on the corrosion behavior of smart coatings", *Ceramics International*, Volume 45, Issue 8, pp. 10492 - 10500, 2019. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.02.111
- [7] Xuteng Xing, Jihui Wang, Qiushi Li, Wenbin Hu, and Jing Yuan, "A novel acid-responsive HNTs-based corrosion inhibitor for protection of carbon steel", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 553, pp. 295 - 304, 2018. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.05.072.
- [8] Elena Shchukina, Dmitry Shchukin, and Dmitry Grigoriev, "Halloysites and mesoporous silica as inhibitor nanocontainers for feedback active powder coatings", *Progress in Organic Coatings*, Volume 123, pp. 384 - 389, 2018. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.12.013.
- [9] Xianpeng Zhang, Pinjun Lan, Yuehui Lu, Jia Li, Hua Xu, Jing Zhang, YoungPak Lee, Joo Yull Rhee, Kwang-Leong Choy, and Weijie Song, "Multifunctional antireflection coatings based on novel hollow silica-silica nanocomposites", *ACS Applied Materials Interfaces*, Volume 6, Issue 3, pp. 1415 - 1423, 2014.
- [10] Liming Tang, John Whalen, Grant Schutte, and Christoph Weder, "Stimuli-responsive epoxy coatings", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Volume 1, Issue 3, pp. 688 - 696, 2009.
- [11] S. Scharf, M. Noeske, W.L. Cavalcanti, and P. Schiffels, "Multi-functional, self-healing coatings for corrosion protection: materials, design and processing", *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*. Woodhead Publishing, 2014, pp. 75 - 104. DOI: 10.1533/9780857096883.1.75.
- [12] Xuteng Xing, Jihui Wang, Qiushi Li, Wenbin Hu, and Jing Yuan, "A novel acid-responsive HNTs-based corrosion inhibitor for protection of carbon steel", *Colloids Surfaces A Physicochemical Engineering Aspects*, Volume 553, pp. 295 - 304, 2018. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.05.072.
- [13] Dmitri Fix, Daria V. Andreeva, Yuri M. Lvov, Dmitry G. Shchukin, and Helmuth Möhwald, "Application of inhibitor-loaded halloysite nanotubes in active anti-corrosive coatings", *Advanced Functional Materials*, Volume 19, Issue 11, pp. 1720 - 1727, 2009. DOI: 10.1002/adfm.200800946.
- [14] P. Vijayan and MA. Al-Maadeed, "Containers for self-healing epoxy composites and coating: Trends and

advances", *Express Polymer Letters*, Volume 10, Issue 6, pp. 506 - 524, 2016. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2016.48.

[15] Dong-Min Kim, Yu-Jin Cho, Ju-Young Choi, Beom-Jun Kim, Seung-Won Jin and Chan-Moon Chung, "Low-temperature self-healing of a microcapsule-type protective coating", *Materials*, Volume 10, Issue 9, 2017. DOI: 10.3390/ma10091079.

[16] Sinuo Lang and Qixin Zhou, "Synthesis, and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules containing linseed oil for self-healing coating development", *Progress in Organic Coatings*, Volume 105, pp. 99 - 110, 2017. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.11.015.

FABRICATION OF SMART, ENVIRONMENTALLY FRIENDLY ANTI-CORROSION COATING FOR PETROLEUM EQUIPMENTS

Dang Duc Quynh¹, Bui Thanh Ngoc¹, Hoang Viet Hung¹, Nguyen Ngoc Diep¹, Nguyen Thi Ngoc Anh², Pham Xuan Nui²

¹Petrovietnam Chemical and Services Corporation (PVChem)

²Hanoi University of Mining and Geology (HUMG)

E-mail: quynhdd@pvchem.com.vn; phamxuannui@humg.edu.vn

Summary

In this research, a smart epoxy (EP) coating was fabricated based on halloysite nanotubes (HNTs) containing the corrosion inhibitor sodium molybdate (Na_2MoO_4), and polyurea-formaldehyde microcapsules (UFMCs) loaded with linseed oil (LO) in a core-shell structure (UFMCs/LO corresponding to core/shell composition) with self-healing function. The structural, bonding, morphological, and thermal properties of the composites were characterized using XRD, FT-IR, SEM, EDX and TGA. The smart self-healing function of this coating is demonstrated by the ability of the core-shell microcapsules to release LO and fill the cracks when corrosion occurs, achieving a self-healing efficiency of about 66% as observed in SEM images. The anti-corrosion ability of this coating was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and salt spray tests. Salt spray results show that the smart EP coating maintains its properties after 888 hours of exposure. The mechanical properties, including adhesion, hardness, impact resistance, and flexural strength, were also measured. The experimental results indicate that the smart EP coating is well-suited for the harsh conditions for equipment and structures in the petroleum industry.

Key words: Self-healing, epoxy (EP), halloysite nanotubes (HNTs), microcapsules (UFMCs/LO), anti-corrosion.