

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO LỚP PHỦ COMPOSITE EPOXY/GRAPHENE CHỐNG ĂN MÒN KIM LOẠI

Nguyễn Thị Lê Hiền, Phạm Thị Hường, Lê Thị Hồng Giang, Nguyễn Đình Dũng

Viện Dầu khí Việt Nam

Email: hienntl@vpi.pvn.vn

<https://doi.org/10.47800/PVJ.2022.04-03>

Tóm tắt

Ba loại graphene khác nhau đã được phối trộn trong epoxy để tạo thành lớp phủ composite bảo vệ chống ăn mòn trên nền thép carbon. Trong đó, graphene biến tính hữu cơ tương thích và phân tán tốt trong dung môi và tạo ra lớp phủ composite đồng nhất với độ bám dính cao trên bề mặt kim loại. Kết quả thử nghiệm ăn mòn do Viện Dầu khí Việt Nam (VPI) thực hiện cho thấy lớp phủ composite có graphene giúp bảo vệ kim loại tốt hơn so với lớp phủ epoxy không có graphene.

Từ khóa: Graphene, lớp phủ composite, chống ăn mòn, thép carbon.

1. Mở đầu

Sơn phủ là phương pháp được sử dụng rộng rãi và hiệu quả nhằm bảo vệ chống ăn mòn kim loại. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ được phản ánh bởi: (i) khả năng che chắn, (ii) độ bám dính, (iii) khả năng tự sửa chữa và (iv) khả năng bảo vệ cathode của lớp phủ. Các đặc tính này quyết định chất lượng và khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ. Vật liệu graphene là vật liệu 2 chiều mỏng nhất, sức căng bề mặt và bề mặt riêng lớn, độ dẫn điện và độ bền cao, được ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau. Trong đó, việc phối trộn graphene trong sơn phủ tạo composite bền ăn mòn và cải thiện các đặc tính cơ lý cũng được các nhà khoa học trong và ngoài nước đặc biệt quan tâm [1 - 7]. Với cấu trúc 2 chiều siêu mỏng, việc phân tán graphene trong lớp phủ đồng nhất và có định hướng song song với bề mặt kim loại cho phép hình thành rào cản và cải thiện khả năng che chắn của lớp phủ. Bên cạnh đó, sự biến tính graphene bằng các nhóm chức năng giúp cải thiện độ bền liên kết giữa lớp phủ và kim loại, tăng khả năng bám dính cũng như khả năng tự sửa chữa của lớp phủ. Độ dẫn điện cao của graphene giúp tăng hiệu quả bảo vệ cathode đối với các lớp phủ giàu kẽm [2].

Các kết quả nghiên cứu đã chứng minh rằng mạng lưới các nguyên tử carbon siêu dày đặc giúp graphene không thấm nước để bảo vệ vật liệu không bị ăn mòn, đồng thời mỏng đến mức không làm thay đổi các tính chất hóa học

của vật liệu được bảo vệ [6]. Cùng với sự gia tăng nhu cầu sử dụng của các hệ sơn phủ tính năng cao, vật liệu graphene đã được nghiên cứu và phát triển mạnh mẽ trong vai trò phụ gia tăng cường tính năng cho hệ sơn phủ. Tùy thuộc điều kiện chế tạo, có thể thu được dạng graphene (GP), graphene oxide (GO) và graphene oxide dạng khử (RGO). GP và RGO có cấu trúc gần giống nhau, tuy nhiên trên bề mặt RGO vẫn tồn tại các nhóm chứa oxy và có những khuyết tật so với GP.

Samarah V. Harb và cộng sự đã nghiên cứu vai trò của graphene oxide (GO) sử dụng trong nanocomposite PMMA-siloxan-silica làm lớp phủ chống ăn mòn trong môi trường muối. Tấm nano GO được phân tán bằng cách bổ sung chất hoạt động bề mặt trong dung dịch nước/ethanol tương ứng với tỷ lệ 0,01 - 0,05% khối lượng. Thử nghiệm cơ học và phân tích nhiệt đã xác nhận rằng sự có mặt của GO cải thiện đáng kể khả năng chống trầy xước, độ bám dính, chống mài mòn và độ ổn định nhiệt của lớp phủ PMMA-siloxan-silica và tăng khả năng chống ăn mòn kim loại trong môi trường muối [8].

Pourhashem đã nghiên cứu ảnh hưởng của graphene oxide đến đặc tính của lớp phủ epoxy cho thấy khả năng chống ăn mòn cao hơn đáng kể so với các mẫu epoxy nguyên chất do các tấm GO được phân tán đồng đều trong ma trận lớp phủ [9]. Khi kết hợp với các hợp chất silane khác nhau với các nhóm gốc amine và epoxy để tạo thành các lớp phủ nanocomposite epoxy/APTES-GO và epoxy/GPTMSGO (chứa 0,1% khối



Ngày nhận bài: 20/7/2021. Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 20/7/2021 - 29/4/2022.

Ngày bài báo được duyệt đăng: 5/5/2022.

lượng nanofiller) cho thấy sự có mặt của GO đã cải thiện đáng kể khả năng chống ăn mòn so với epoxy/GO và lớp phủ epoxy nguyên chất [10].

Khả năng phân tán và đặc tính của graphene đưa vào trong lớp phủ là các yếu tố quan trọng nhất quyết định độ bền và khả năng chống ăn mòn kim loại. Trong bài báo này, 3 loại graphene khác nhau đã được sử dụng, phối trộn vào lớp phủ epoxy nhằm tạo composite epoxy/graphene ứng dụng làm lớp phủ lót trên bề mặt kim loại với mục tiêu cải thiện và tăng cường khả năng bám dính, chống ăn mòn cho thép so với lớp phủ epoxy không có graphene.

2. Điều kiện thực nghiệm

Ba loại graphene đã được sử dụng trong nghiên cứu này: (i) graphene SHTP là sản phẩm của N-Therma (Hoa Kỳ), ký hiệu G1; (ii) graphene của Việt Nam, được cung cấp bởi VN-Graphene, ký hiệu G2 và (iii) graphene biến tính là sản phẩm của VN-Graphene, ký hiệu G3 (Bảng 1).

Các graphene nghiên cứu được phối trộn vào dung môi xylene bằng đầu dò siêu âm trên thiết bị Ultrasonic Homogenizer nhằm tạo hỗn hợp đồng nhất, sau đó được hòa trộn với nhựa epoxy bis-phenol A, được bổ sung thêm chất đóng rắn hợp chất amine và tạo màng trên bề mặt mẫu thép carbon bằng phương pháp quay (spin coating) trên thiết bị Sheen.

Các mẫu thép nền sử dụng trong nghiên cứu này là thép carbon thấp, dạng mẫu phẳng có kích thước 15 × 100 × 0,8 mm, được xử lý cơ học bằng máy mài cầm tay để

loại bỏ toàn bộ sản phẩm ăn mòn và các tạp chất trên bề mặt, rửa bằng nước sạch, tráng cồn, sấy khô và được bảo quản trong bình hút ẩm cho đến khi sử dụng.

Sự phân tán của graphene trong dung môi được quan sát trực quan và sự phân tán graphene trong epoxy được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Các mẫu composite graphene/epoxy trên bề mặt thép được quan sát hình thái học bề mặt và phân tích thành phần bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS). Khả năng bám dính và độ bền va đập của lớp phủ được thử nghiệm bởi phương pháp lực.

Các nghiên cứu đánh giá ăn mòn được tiến hành tại Viện Dầu khí Việt Nam (VPI) bằng phương pháp tổng trở điện hóa với hệ 3 điện cực: điện cực làm việc là mẫu sơn thử nghiệm, điện cực so sánh là calomen bão hòa KCl và điện cực đối là lưới platinum (Pt), trên thiết bị PARSTAT 2273 tại điện thế mạch hở, với biên độ dao động hình sin là 30 mV, trong khoảng tần số từ 100 KHz đến 10 mHz [11]. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ được thử nghiệm gia tốc trong tủ phun mù muối theo tiêu chuẩn ASTM B117 trong thiết bị Q-Fog.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu đặc tính của graphene

Ba loại graphene được sử dụng trong nghiên cứu này đều có màu đen xám, kích thước nhỏ mịn. Ở điều kiện thường, graphene có thể co cụm kết dính với nhau như Hình 1.

Bảng 1. Tính chất của graphene sử dụng trong nghiên cứu

TT	Tính chất	G1	G2	G3
1	Diện tích bề mặt (m ² /g)	180 - 350	47,3	-
2	Số lớp	3 - 5	10 - 20	10 - 20
3	Kích thước trung bình (µm)	5 - 200	5 - 15	5 - 15
4	Độ dày (nm)	8 - 50	Max. 15	Max. 15
5	Hàm lượng C (%)	Min. 96	Min. 99	Min. 99
6	Nguyên liệu	CNTs	graphite	graphite
7	Dạng graphene	Nanoribbon	Tinh khiết	Tinh khiết, biến tính



Graphene G1



Graphene G2



Graphene G3

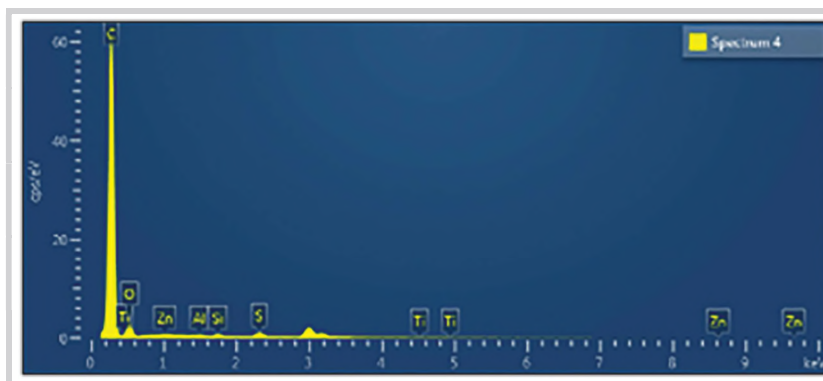
Hình 1. Ba loại graphene G1, G2, G3 được khảo sát.

Hình 2 - 4 biểu diễn phổ tán xạ tia X theo năng lượng (EDS) của các mẫu graphene G1, G2 và G3. Các kết quả cho thấy thành phần các mẫu graphene chứa chủ yếu là carbon. Hàm lượng C trong mẫu G2 là cao nhất, tương ứng với 95,74% và có khoảng 4% O, ngoài ra gần như không có các thành phần khác. Mẫu graphene G1 có hàm lượng C chiếm 88,78%, O chiếm 7,18%, ngoài ra còn có 4% là các nguyên tố khác. Trong khi đó, mẫu graphene biến tính G3 có hàm lượng carbon thấp nhất với 84% C, 14,1% O và khoảng 2% các nguyên tố khác. Thành phần O cao trong 2 mẫu graphene G2, G3 khẳng định 2 loại này có thể tồn tại dưới dạng graphene oxide và/hoặc biến tính.

3.2. Chế tạo màng composite epoxy/graphene

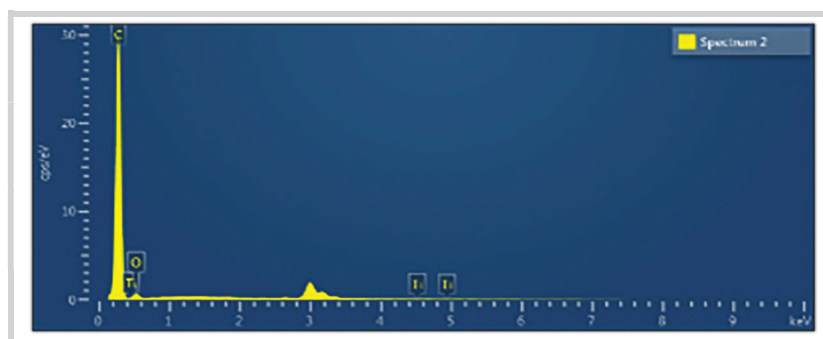
3.2.1. Khảo sát khả năng phân tán graphene trong dung môi

Khả năng phân tán của graphene trong dung môi là yếu tố quan trọng quyết định chất lượng của lớp phủ. Graphene phân tán tốt trong dung môi và lớp phủ cho phép tạo lớp phủ composite đồng nhất và hạn chế tối đa khuyết tật, cải thiện khả năng chống ăn mòn. Các nghiên cứu đã được công bố chỉ ra rằng sự phân tán graphene tinh khiết hoặc graphene oxide thường rất khó thực hiện. Do đó, sử dụng các biện pháp cơ học hiệu suất cao hoặc biến tính graphene bằng các nhóm chức nhằm thay đổi năng lượng bề mặt, cải thiện khả năng phân tán thường được áp dụng.



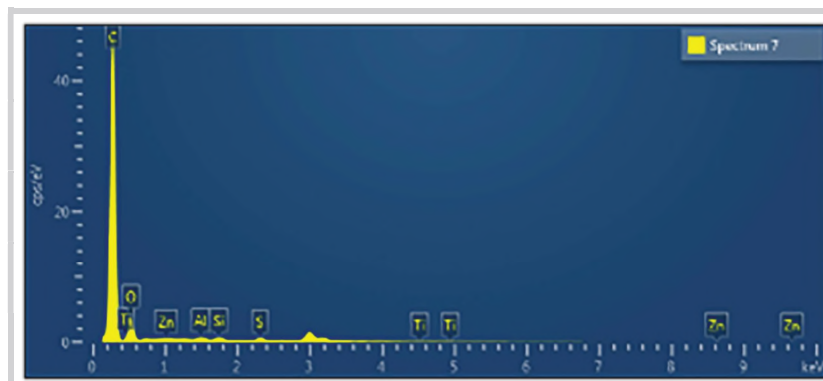
Nguyên tố	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
C	88,98	92,82
O	7,18	5,62
Khác		1,56
Tổng		100

Hình 2. Phổ tán xạ tia X theo năng lượng của các mẫu graphene G1.



Nguyên tố	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
C	95,74	96,77
O	4,26	3,23
Tổng		100

Hình 3. Phổ tán xạ tia X theo năng lượng của các mẫu graphene G2.

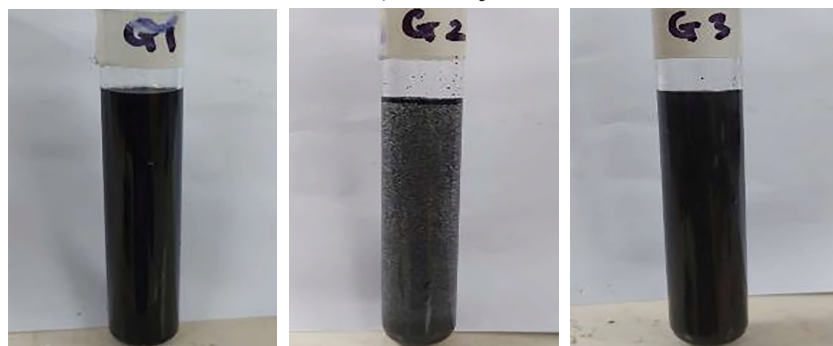


Nguyên tố	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
C	84,06	88,12
O	14,11	11,11
Khác		0,77
Tổng		100

Hình 4. Phổ tán xạ tia X theo năng lượng của các mẫu graphene G3.



a. Trước khi phân tán bằng siêu âm



b. Sau khi phân tán 10 phút bằng siêu âm



c. 10 phút sau khi ngừng phân tán bằng siêu âm

Hình 5. Khảo sát khả năng phân tán của các mẫu graphen G1, G2, G3 bằng siêu âm.

Nghiên cứu này tiến hành khảo sát khả năng phân tán của 3 loại graphene G1, G2, G3 trong dung môi thinner dùng pha sơn với cùng nồng độ 100 ppmv.

Ngay tại thời điểm ban đầu đưa graphene vào dung môi (Hình 5a), graphene tinh khiết G1 và graphene oxide G2 gần như không phân tán trong dung môi, dung dịch thiếu đồng nhất và có hiện tượng graphene G1 lắng dưới đáy ống nghiệm và graphene G2 nổi trên bề mặt dung môi. Đối với graphene biến tính G3 có khả năng phân tán tốt nhất trong dung môi tạo hỗn hợp đồng nhất có màu đen và gần như không xuất hiện hiện tượng sa lắng graphene. Khả năng phân tán tốt nhất của graphene G3 trong dung môi được giải thích là do các nhóm biến tính hữu cơ trong graphene giúp cải thiện khả năng tương thích giữa G3 và dung môi hữu cơ nhờ việc cản trở các tương tác không liên kết ảnh hưởng đến hình dạng và khả năng phản ứng của các ion và phân tử, đồng thời giảm năng lượng bề mặt giữa graphene và dung môi [2].

Nhằm cải thiện khả năng phân tán, máy khuấy siêu âm hiệu suất cao

đã được sử dụng khuấy liên tục trong thời gian 10 phút. Theo dõi sự phân tách của graphene trong dung môi theo thời gian sau khi ngừng khuấy siêu âm. Kết quả thu được được biểu diễn trên Hình 5b và 5c.

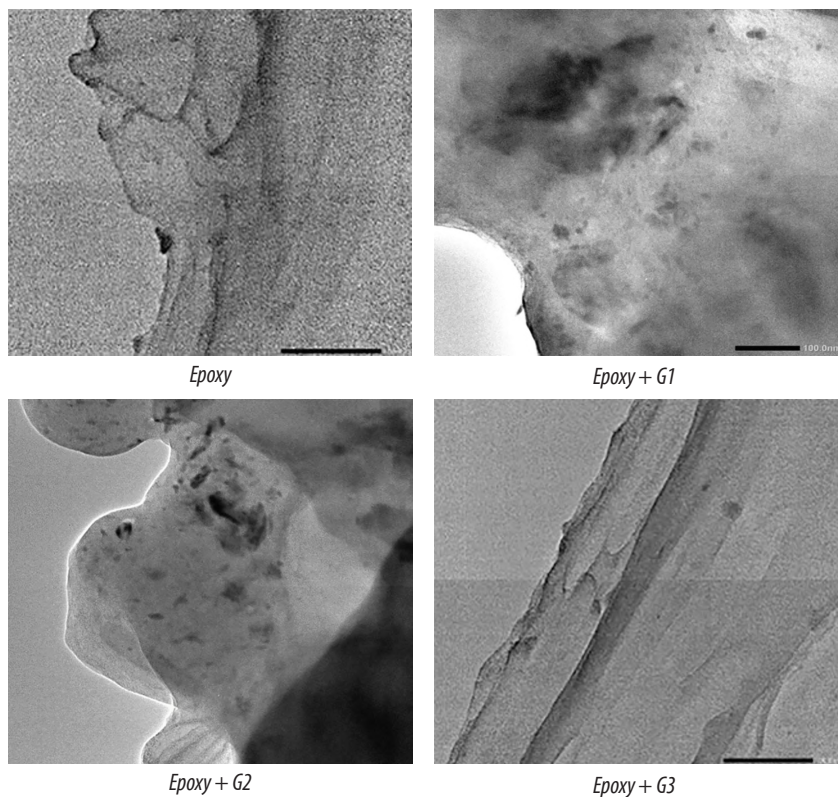
Hình 5b cho thấy sử dụng máy khuấy siêu âm cho phép cải thiện rõ sự phân tán của graphene trong dung môi hữu cơ. Tuy nhiên sau khi dừng khuấy siêu âm trong 10 phút, các dung môi chứa graphene G1 và G2 có hiện tượng sa lắng, tách pha graphene. Riêng graphene G3, khả năng phân tán tốt hơn và gần như không quan sát được hiện tượng co cụm, lắng đọng hoặc tách pha sau 10 phút ngừng khuấy siêu âm.

3.2.2. Phân tán graphene vào hệ sơn epoxy

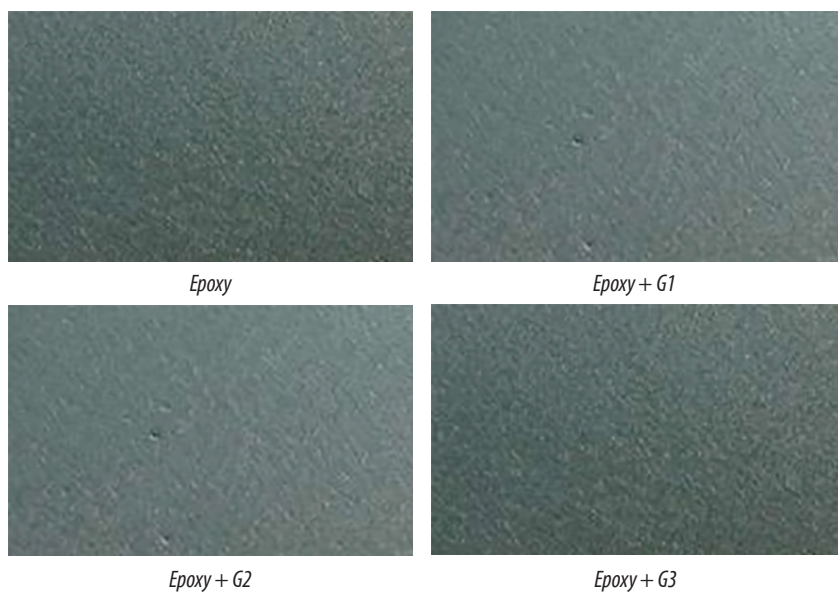
Để khảo sát khả năng phân tán trong hệ sơn phủ, các graphene sau khi được phân tán trong dung môi thinner nhờ khuấy siêu âm, được phối trộn với chất tạo màng epoxy, sau đó bổ sung thêm chất đóng rắn và được quét lên trên để kính trong suốt có phủ màng mỏng ITO dẫn điện và quan sát bởi kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Các kết quả quan sát được thể hiện trên Hình 6.

Hình 6 cho thấy mẫu sơn epoxy không chứa graphene trong suốt, đồng nhất, trong khi đó các mẫu sơn chứa graphene G1 và G2 xuất hiện các điểm sẫm màu và phân tán không đồng nhất, tương ứng với sự co cụm của graphene G1 và G2 trong lớp phủ. Sự co cụm và tập trung cục bộ graphene có nguy cơ tạo ra các khuyết tật trong lớp phủ, ảnh hưởng đến hiệu quả chống ăn mòn thép. Mẫu epoxy chứa graphene G3 có hình thái học không khác biệt so với mẫu epoxy không chứa graphene, cho thấy G3 có khả năng phân tán tốt và định hướng trong chất tạo màng epoxy, do đó không hình thành các điểm tích tụ cục bộ graphene.

Các kết quả khảo sát khẳng định graphene biến tính G3 có khả năng



Hình 6. Ảnh TEM của các mẫu graphene phân tán trong epoxy.



Hình 7. Hình ảnh bề mặt mẫu sơn epoxy có và không có graphene trên nền thép.

phân tán tốt trong dung môi và chất tạo màng epoxy, cho phép tạo ra các lớp phủ đồng nhất, không khuyết tật, cải thiện khả năng chống ăn mòn.

3.3. Phân tích cấu trúc, đặc tính hóa lý của lớp phủ epoxy/graphene

Lớp phủ composite epoxy/graphene với tỷ lệ graphene 100 ppmv và hàm lượng thinner phối trộn là 5% được tạo trên bề mặt mẫu thép bằng phương pháp spin-coating. Lớp phủ tạo thành sau khi đóng rắn hoàn toàn được quan sát hình thái học bề mặt cũng như phân tích, đánh giá các đặc tính của lớp phủ composite epoxy/graphene.

3.3.1. Hình thái học bề mặt của lớp phủ epoxy/graphene

Bề mặt lớp phủ sau khi đóng rắn hoàn toàn được thể hiện trên Hình 7. Nhìn chung, lớp phủ epoxy tạo thành trong suốt có màu xám, quan sát kỹ bề mặt lớp phủ cho thấy lớp phủ epoxy không chứa graphene có bề mặt bằng phẳng, đồng nhất và không xuất hiện khuyết tật. Trong khi đó, các lớp phủ composite epoxy chứa graphene G1, G2 xuất hiện một số điểm khuyết tật lồi lõm trên bề mặt, tương ứng với hiện tượng co cụm của graphene trong lớp phủ, ảnh hưởng đến chất lượng và khả năng chống ăn mòn thép. Riêng graphene G3 có khả năng phân tán tốt nên không quan sát được hiện tượng co cụm trong epoxy, lớp phủ composite đồng đều, bằng phẳng và không xuất hiện khuyết tật, có bề mặt tương tự như lớp phủ epoxy không chứa graphene.

Hình thái học bề mặt của các lớp phủ epoxy chứa graphene, được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (Hình 8) cho thấy có thể quan sát rõ các hạt graphene trong lớp phủ composite epoxy chứa G1 và G2 trên bề mặt lớp phủ, trong khi đó không thấy xuất hiện các hạt graphene trên bề mặt lớp phủ composite epoxy/graphene G3. Điều này được giải thích do graphene G3 được biến tính hữu cơ, nên khả năng phân tán tốt và khuếch tán đồng nhất trong lớp phủ hữu cơ, do đó không quan sát được các hạt graphene trên bề mặt lớp phủ. Với khả năng phân tán tốt, đồng nhất trong epoxy, graphene biến tính G3 có thể chế tạo được màng composite epoxy/graphene G3 đạt chất lượng tốt và được sử dụng cho các nghiên cứu, khảo sát tiếp theo.

3.3.2. Độ bám dính của lớp phủ composite epoxy/graphene

Lớp phủ hữu cơ bảo vệ kim loại theo cơ chế che chắn, do đó độ bền của lớp phủ và độ bám dính trên bề mặt kim loại

là các yếu tố quyết định khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ. Độ bám dính của lớp phủ được xác định bằng phương pháp kéo (pull of test). Kết quả đánh giá được thể hiện trên Bảng 2.

Các kết quả khảo sát độ bám dính của màng sơn epoxy chứa graphene G3 với các nồng độ khác nhau 50, 100 và 150 ppm cho thấy việc phối trộn graphene với các nhóm chức hữu cơ cho phép tăng cường lực liên kết giữa lớp phủ và kim loại, giúp tăng đáng kể độ bám dính giữa lớp phủ và bề mặt thép. Với hàm lượng graphene G3 100 ppm cho độ bám dính cao nhất.

3.3.3. Độ bền va đập của lớp phủ composite epoxy/graphene

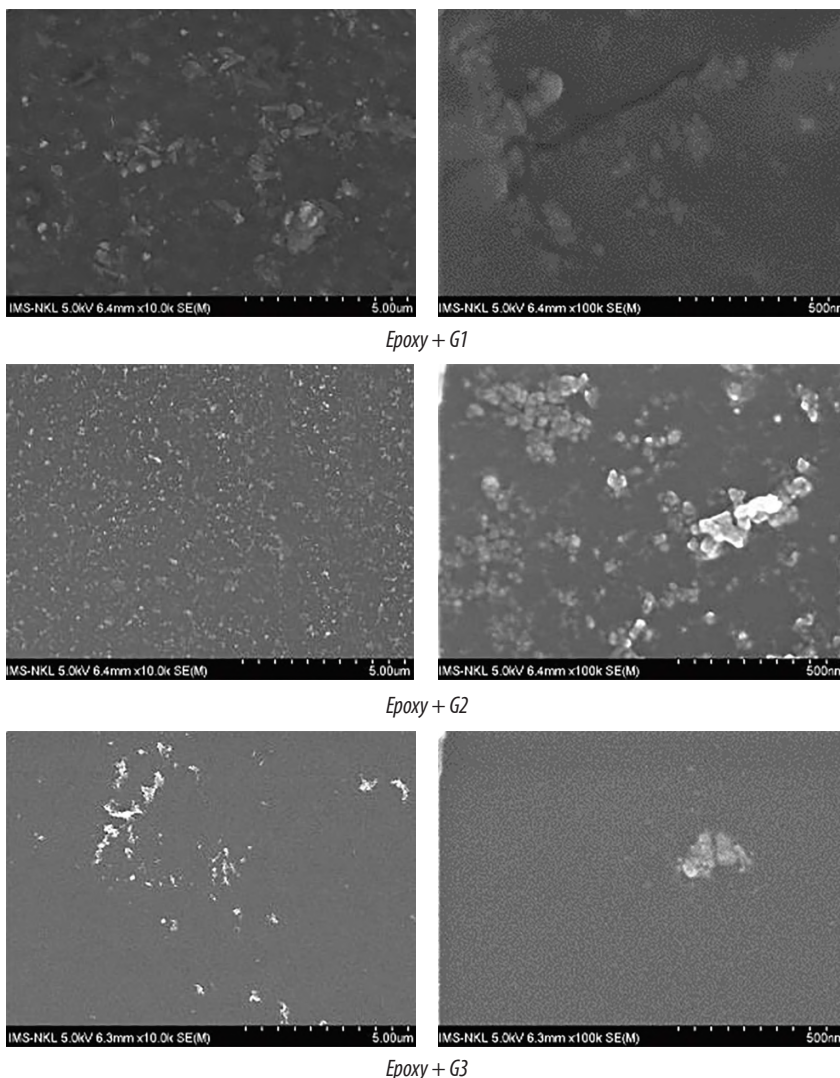
Độ bền va đập của màng sơn là đại lượng vật lý đánh giá chất lượng sơn dựa trên khả năng chịu tác động của lực trên một diện tích tiếp xúc khác nhau. Tại đó, mẫu sơn hoặc vật liệu phủ có thể bị thay đổi hình dạng và bị biến dạng hoặc phá vỡ, qua đó xác định được khả năng chịu được va đập bởi các tác động ngoại lực.

Kết quả thu được cho thấy sự xuất hiện của graphene đã làm tăng đáng kể độ bền va đập so với mẫu không chứa graphene. Nồng độ graphene trong lớp phủ tăng từ 50 ppm đến 150 ppm dẫn đến tăng nhẹ độ bền va đập từ 140 kg/cm² đến 160 kg/cm² (Bảng 3).

3.3.4. Đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ bằng phương pháp tổng trở điện hóa

Màng sơn được tạo thành trên bề mặt mẫu thép carbon bằng phương pháp quay (spin coating), chiều dày màng sơn phủ 35 - 40 μm.

Lớp sơn phủ bảo vệ kim loại theo cơ chế che chắn, ngăn không cho sự tiếp xúc trực tiếp của môi trường chứa các tác nhân ăn mòn với bề mặt kim loại, do đó tổng trở (tổng các trở



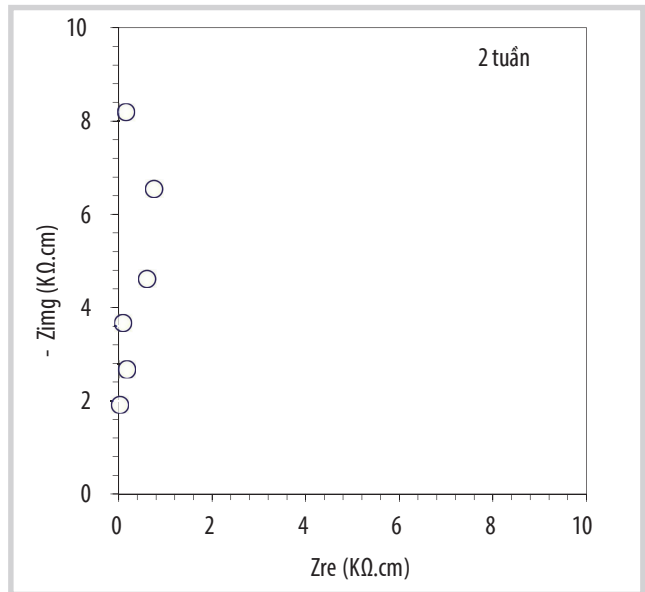
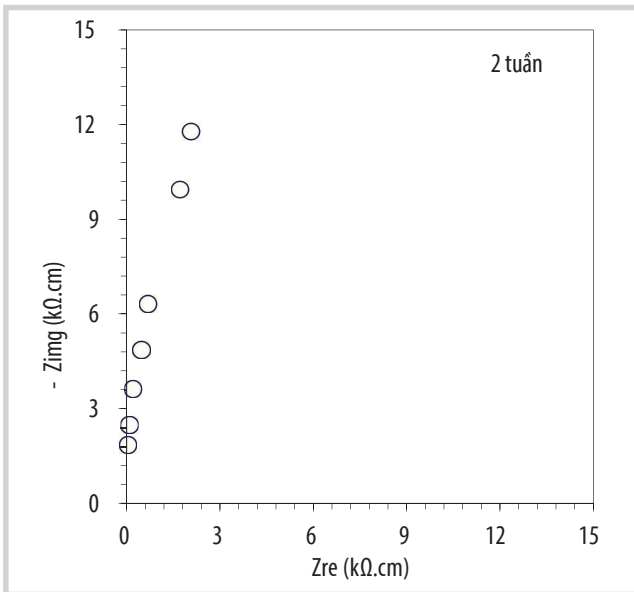
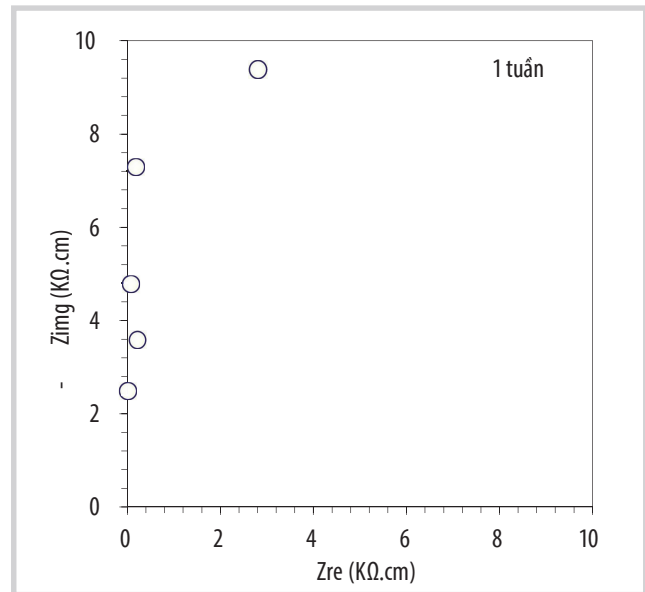
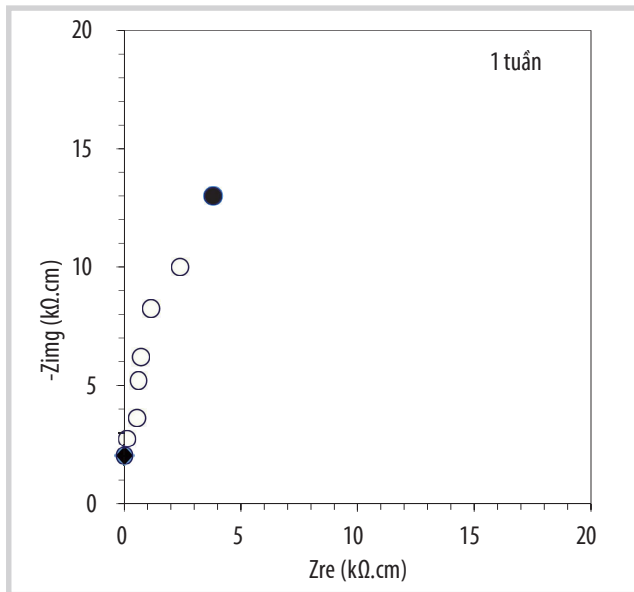
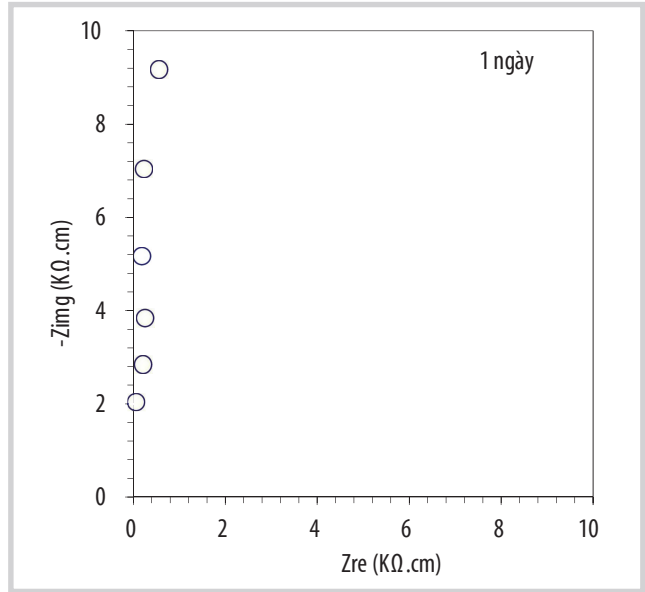
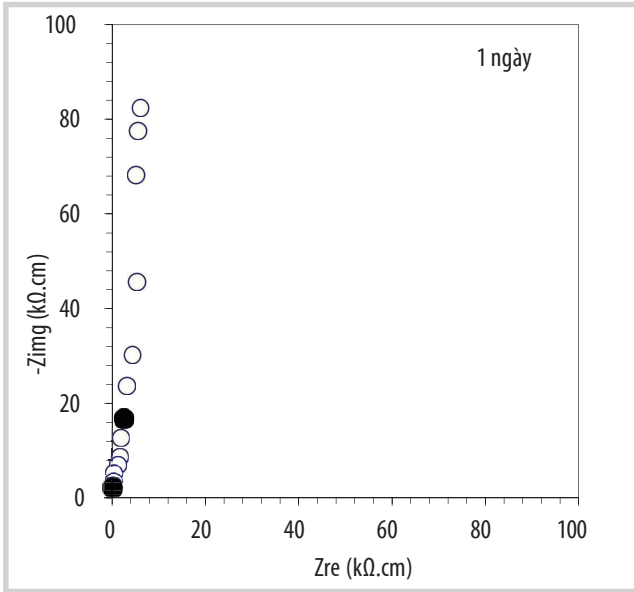
Hình 8. Hình thái học bề mặt lớp phủ composite epoxy/graphene.

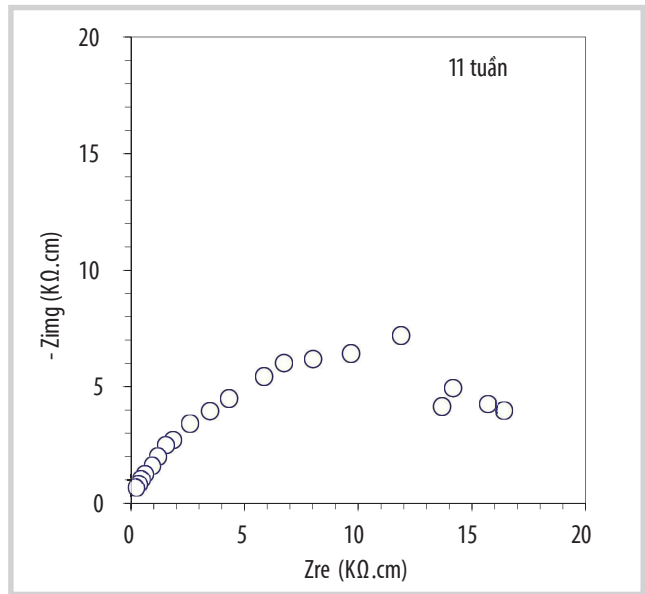
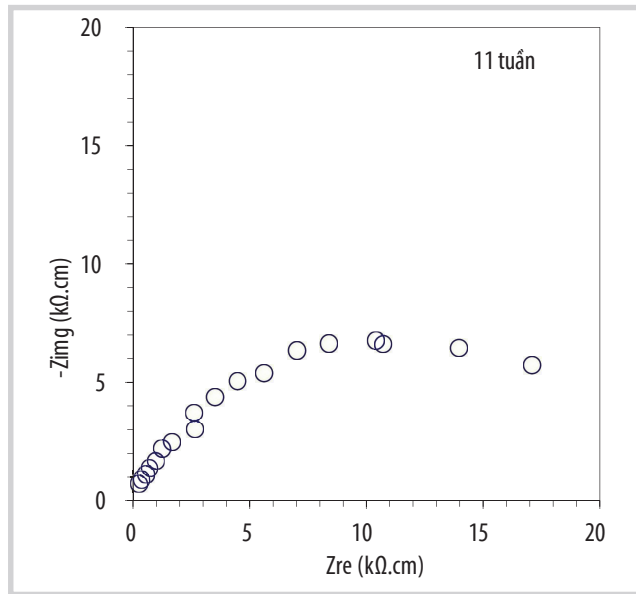
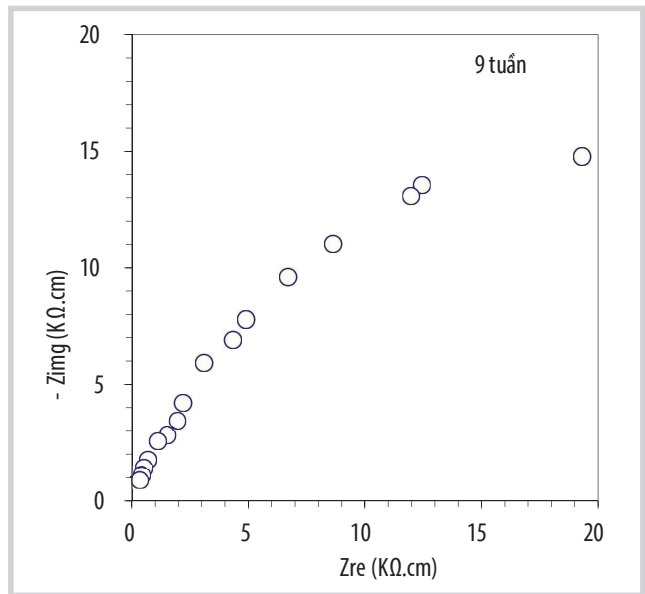
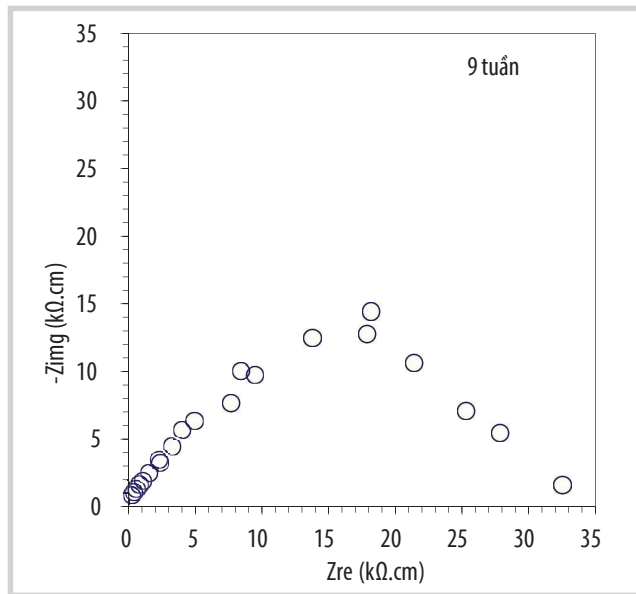
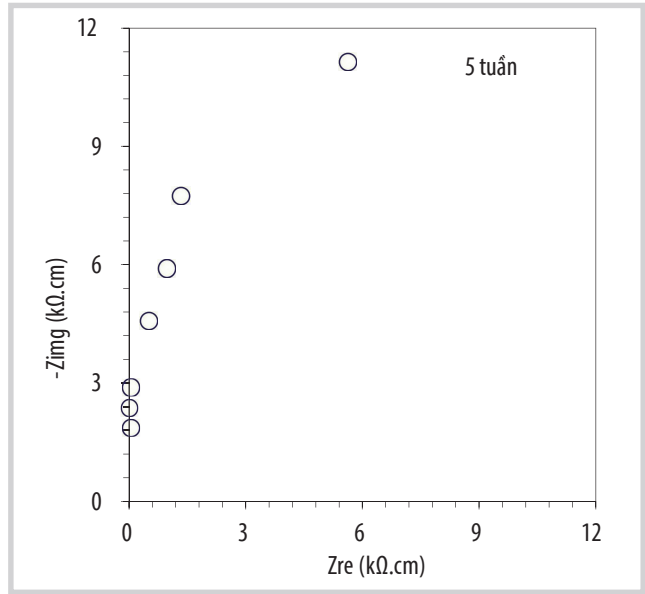
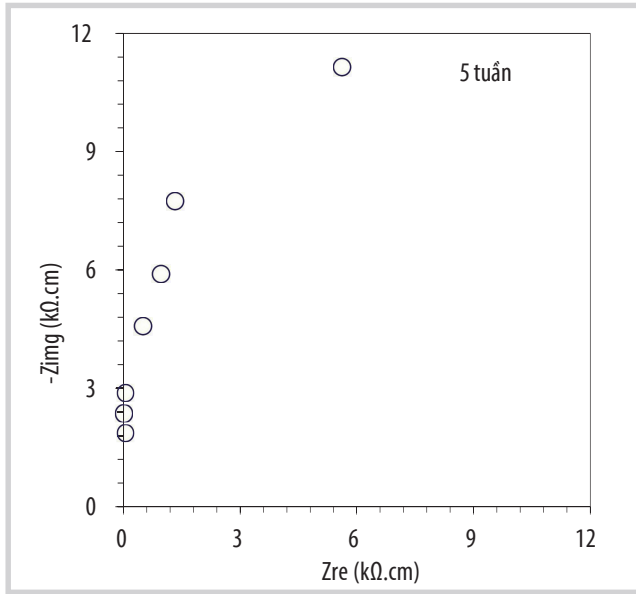
Bảng 2. Kết quả thử nghiệm đo độ bám dính của lớp phủ epoxy không chứa và chứa graphene G3 với nồng độ khác nhau

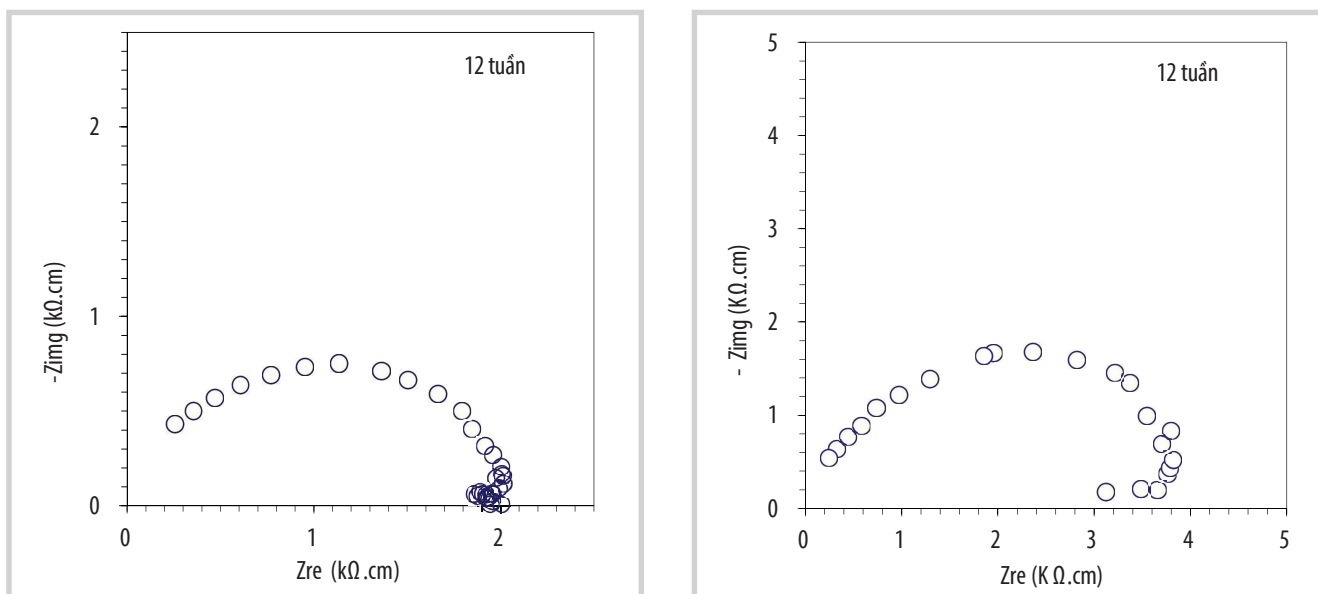
TT	Mẫu thử nghiệm	Ký hiệu	Chiều dày màng (μm)	Độ bám dính (MPa)
1	Epoxy trắng	M234	32 ± 2,5	1,26
2	Epoxy + 50 ppm G3	M257	31 ± 2	1,29
3	Epoxy + 100 ppm G3	M212	32 ± 1,5	1,70
4	Epoxy + 150 ppm G3	M267	36 ± 2	1,61

Bảng 3. Kết quả thử nghiệm độ bền va đập của lớp phủ epoxy không chứa và chứa graphene G3 với nồng độ khác nhau

TT	Tên mẫu	Ký hiệu	Chiều dày màng sơn (μm)	Độ bền va đập (kg/cm ²)
1	Epoxy trắng	M234	32 ± 2,5	60
2	Epoxy + 50 ppm G3	M257	31 ± 2	140
3	Epoxy + 100 ppm G3	M212	32 ± 1,5	160
4	Epoxy + 150 ppm G3	M267	36 ± 2	150







Hình 9. Tổng trở dạng Nyquist của lớp phủ epoxy không có graphene (trái) và có chứa 100 ppm G3 (phải) được tạo trên nền thép, thử nghiệm trong NaCl 3%.

Bảng 4. Kết quả xác định điện trở màng (R_m) và điện dung màng (C_m) từ giản đồ tổng trở

Thời gian thử nghiệm	Epoxy trắng		Epoxy + Graphene	
	R_m (KΩ.cm)	C_m (F/cm)	R_m (Ω.cm)	C_m (F/cm)
1 ngày	∞	9,5E-10	∞	9,05E-10
1 tuần	∞	1,7E-09	∞	1,70E-09
2 tuần	∞	1,5E-09	∞	1,59E-09
5 tuần	∞	1,43E-09	∞	1,27E-09
9 tuần	32	1,72E-08	48	1,43E-08
11 tuần	18	1,48E-08	19	1,65E-08
12 tuần	2	1,0E-08	4	1,13E-08

kháng) của lớp phủ là đặc tính quan trọng nhất quyết định khả năng bảo vệ kim loại.

Tổng trở điện hóa của lớp phủ epoxy được tiến hành theo thời gian, tại điện thế mạch hở (điện thế tự nhiên của kim loại) trong nước muối NaCl 3%, ở điều kiện nhiệt độ phòng. Kết quả đo tổng trở điện hóa dạng Nyquist trên mẫu sơn phủ epoxy có và không chứa 100 ppm graphene G3 được thể hiện trên Hình 9 trong thời gian 12 tuần thử nghiệm. Lớp phủ không dẫn điện trên bề mặt kim loại gây nhiễu loạn sự chuyển dịch của dòng điện và dẫn đến nhiễu loạn tổng trở của kim loại.

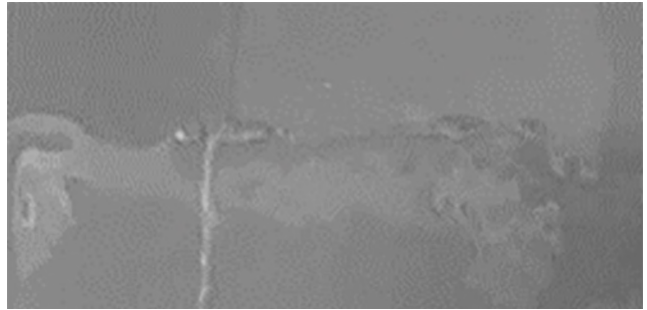
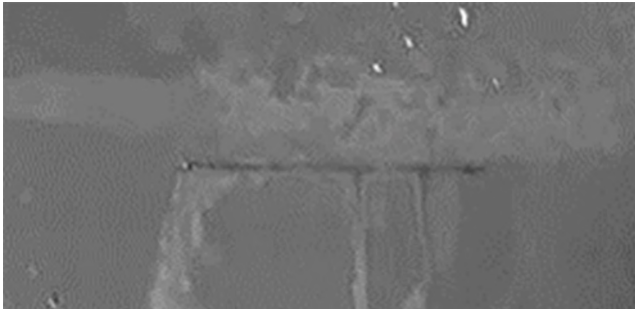
Nhìn chung, tại các thời điểm đầu ngâm mẫu, màng composite chưa ngấm nước nên gần như cách điện hoàn toàn, đóng vai trò như một tụ điện thuần dung, tổng trở thể hiện bằng một đường thẳng đứng và chỉ đo được ở tần số cao. Theo thời gian, khi các dung dịch điện ly ngấm dần qua màng composite, độ dẫn điện (dẫn ion) của màng tăng dần, tổng trở điện hóa giảm và có xu hướng chuyển dần thành bán cung ít nhiễu xác định. Đến thời điểm gần 3 tháng thử nghiệm (12 tuần), đường cong tổng

trở vẫn chưa xuất hiện bán cung đặc trưng cho quá trình ăn mòn kim loại.

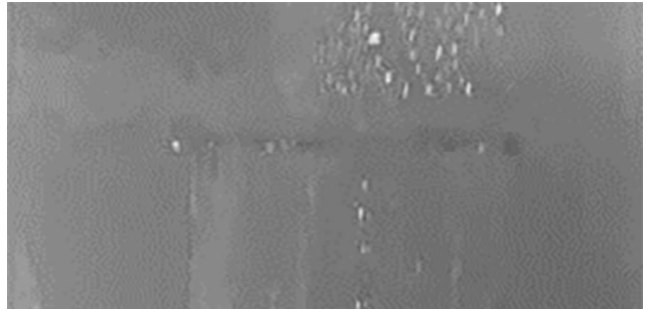
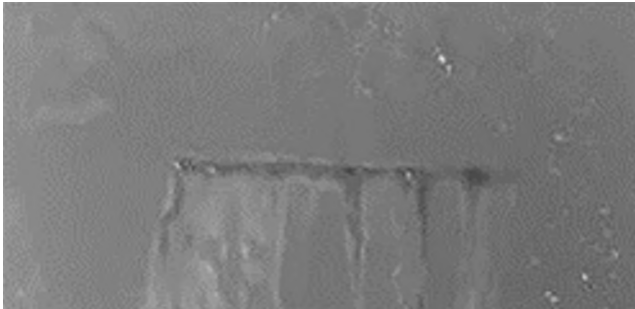
Trên cơ sở phân tích giản đồ tương đương [11], các giá trị điện trở màng (R_m) và điện dung của màng (C_m) được xác định và biểu diễn trên Bảng 4.

Nhìn chung, điện trở màng càng lớn, điện dung màng càng nhỏ, khả năng bảo vệ kim loại của màng sơn càng cao. Qua các kết quả tính toán giá trị điện trở màng (R_m) và điện dung màng (C_m) cho thấy tại các thời điểm đầu ngâm mẫu, màng sơn bảo vệ rất tốt tương ứng với giá trị điện trở màng rất cao và điện dung màng rất nhỏ. Theo thời gian điện trở màng suy giảm dần và điện dung màng tăng dần cho thấy khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại của màng suy giảm theo thời gian thử nghiệm.

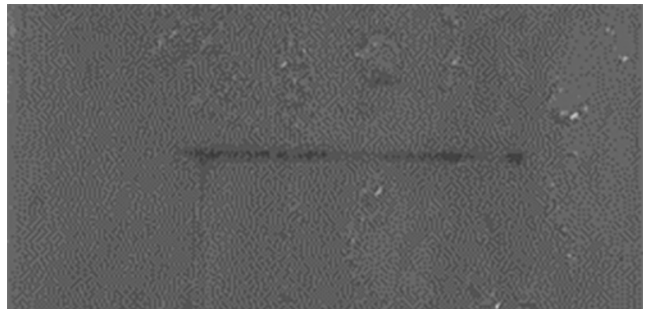
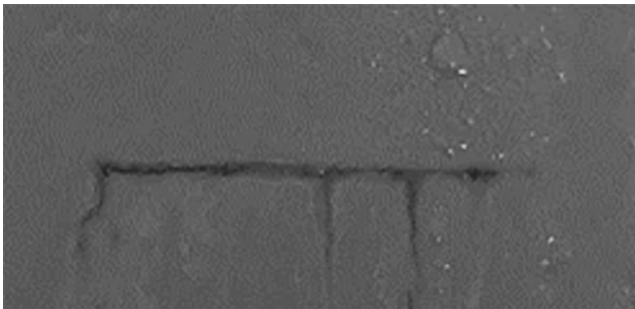
Với chiều dày màng rất mỏng (khoảng 35 μm), màng sơn epoxy có khả năng bảo vệ kim loại tốt trong môi trường nước muối NaCl 3%, kim loại nền được bảo vệ hoàn toàn trong thời gian gần 3 tháng. Sự có mặt graphene trong epoxy nhìn chung tăng điện trở của màng sơn và



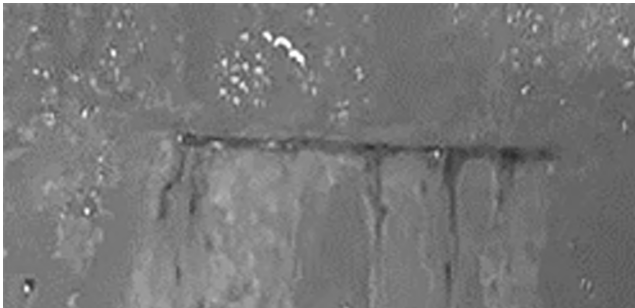
1 ngày thử nghiệm



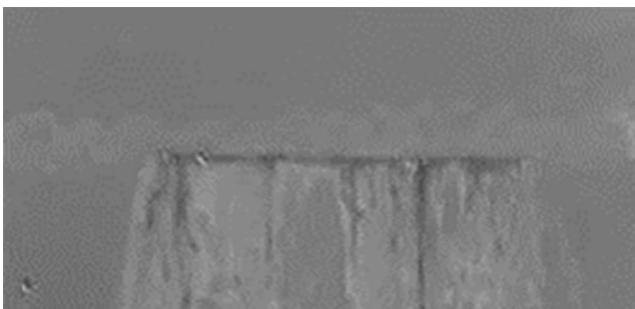
3 ngày thử nghiệm



5 ngày thử nghiệm



7 ngày thử nghiệm



10 ngày thử nghiệm

Hình 10. Hình ảnh bề mặt lớp phủ không có graphene (trái) và có graphene (phải) tại vị trí khuyết tật sau 10 ngày thử nghiệm mù muối.

giảm sự suy giảm của điện dung theo thời gian so với lớp phủ không có graphene.

3.3.5. Thử nghiệm ăn mòn bằng phương pháp gia tốc

Để đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy có và không chứa graphene, các mẫu sau khi tạo màng được để khô trong vòng 6 ngày và tiến hành thử nghiệm gia tốc trong tủ phun mù muối với dung dịch NaCl 5%. Đối với lớp phủ epoxy có và không có graphene, sau 10 ngày thử nghiệm trong tủ phun mù muối bề mặt lớp phủ vẫn nguyên vẹn, không có dấu hiệu bị hư hỏng xuống cấp do thời gian thử nghiệm chưa đủ dài để có thể quan sát được sự khác biệt giữa lớp phủ có và không có graphene.

Để giảm thời gian thử nghiệm, các mẫu sơn đã được tạo khuyết tật nhân tạo trên bề mặt mẫu trước khi thử nghiệm bằng cách dùng dao rạch qua lớp phủ đến hở bề mặt kim loại với kích thước khuyết tật có chiều rộng 1 mm và dài 5 cm.

Đối với các lớp phủ có khuyết tật nhân tạo, nước muối trong môi trường thử nghiệm tiếp xúc trực tiếp với bề mặt kim loại tại vị trí khuyết tật gây ăn mòn. Quan sát mức độ ăn mòn tại các vị trí khuyết tật theo thời gian thử nghiệm (Hình 10) cho phép đánh giá độ bám dính và khả năng chống ăn mòn của lớp sơn phủ.

Kết quả thử nghiệm cho thấy, đối với các mẫu không có graphene, quá trình ăn mòn diễn ra nghiêm trọng với mức độ ăn mòn tăng dần theo thời gian. Tại vị trí khuyết tật, độ rộng và độ sâu của khuyết tật tăng dần, gỉ sắt và sản phẩm ăn mòn xuất hiện ngày càng nhiều theo thời gian. So với mẫu không có graphene, mẫu sơn epoxy chứa graphene có mức độ ăn mòn giảm đáng kể. Độ rộng và độ sâu của khuyết tật tăng không đáng kể sau 10 tuần thử nghiệm trong tủ phun mù muối. Kết quả thu được có thể do lớp phủ epoxy chứa graphene G3 có độ bám dính cao nên khi quá trình ăn mòn xảy ra, các vị trí khuyết tật không bị bong tróc và không xảy ra ăn mòn dưới lớp phủ, do đó độ rộng khuyết tật không thay đổi, hiệu quả chống ăn mòn được cải thiện rõ so với lớp phủ không chứa graphene.

Sự có mặt graphene G3 với hàm lượng 100 ppm trong lớp phủ epoxy đã cải thiện đáng kể khả năng chống ăn mòn kim loại, độ bám dính giữa lớp phủ với bề mặt kim loại và độ bền va đập so với lớp phủ không chứa graphene, tương đồng với xu hướng của các lớp phủ chống ăn mòn chứa graphene trong các công trình đã được công bố [8 - 10, 12]. Tuy nhiên, các nghiên cứu được công bố thường

sử dụng hàm lượng graphene trong lớp phủ tương đối cao, dao động trong khoảng 0,1 - 5% [12]. Việc sử dụng hàm lượng graphene thấp mà vẫn cải thiện được các đặc tính của lớp phủ chống ăn mòn, cho phép dễ phân tán graphene trong lớp phủ một cách đồng nhất, đồng thời có thể tối ưu được giá thành sản phẩm là hướng nghiên cứu ứng dụng có triển vọng.

4. Kết luận

Các graphene đã được nghiên cứu phối trộn với epoxy nhằm tạo lớp phủ composite epoxy/graphene trên bề mặt kim loại với mục tiêu cải thiện các đặc tính cơ lý và khả năng chống ăn mòn so với lớp phủ epoxy truyền thống. Trong 3 loại graphene G1, G2, G3 được khảo sát, graphene G3 là loại biến tính hữu cơ, tương thích và phân tán tốt trong dung môi cho phép tạo lớp phủ composite đồng nhất với độ bền va đập, độ bám dính cao nhất so với lớp phủ composite chứa 2 graphene còn lại.

Khả năng chống ăn mòn cũng như cơ chế bảo vệ chống ăn mòn được nghiên cứu và đánh giá bằng phương pháp tổng trở điện hóa và thử nghiệm gia tốc trong tủ phun mù muối trong môi trường NaCl cho thấy lớp phủ epoxy chứa và không chứa graphene đều bảo vệ kim loại theo cơ chế che chắn và ngăn không cho sự tiếp xúc trực tiếp giữa kim loại và môi trường gây ăn mòn. Theo thời gian, lớp phủ có nguy cơ xuống cấp, tạo điều kiện cho tác nhân ăn mòn trong môi trường khuếch tán qua lớp phủ dẫn đến điện trở màng giảm dần. Do graphene G3 có khả năng làm tăng độ bám dính của lớp phủ nên ngăn cản quá trình bong tróc lớp phủ, hạn chế quá trình ăn mòn sâu và rộng tại các vị trí hư hỏng, khuyết tật trên bề mặt kim loại, vì vậy cải thiện được khả năng chống ăn mòn so với lớp phủ không có graphene.

Tài liệu tham khảo

[1] Jiacheng Wei, Thuc Vo, and Fawad Inam, "Epoxy/graphene nanocomposites - processing and properties: A review", *RSC Advances*, Vol. 90, No. 5, pp. 73510 - 73524, 2015. DOI: 10.1039/C5RA13897C.

[2] Rui Ding, Si Chen, Jing Lv, Wei Zhang, Xiao-dong Zhao, Jie Liu, XiaoWang, Tai-jiang Gui, Bing-jun Li, Yong-zheng Tang, and Wei-hua Li, "Study on graphene modified organic anti-corrosion coatings: A comprehensive review", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 806, pp. 611 - 635, 2019. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.07.256.

[3] A.S. Mostovoy and A.V. Yakovlev, "Reinforcement of epoxy composites with graphite graphene structures",

Scientific Reports, Vol. 9, 2019. DOI: 10.1038/s41598-019-52751-z.

[4] Long-Cheng Tang, Yan-Jun Wan, Dong Yan, Yong-Bing Pei, Li Zhao, Yi-Bao Li, Lian-Bin Wu, Jian-Xiong Jiang, and Guo-Qiao Lai, "The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites", *Carbon*, Vol. 60, pp. 16 - 27, 2013. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.03.050.

[5] Mohannad Naeem, Hsu-Chiang Kuan, Andrew Michelmore, Qingshi Meng, Aidong Qiu, Mathias Aakyiir, Dusan Losic, Shenmin Zhue, and Jun Ma, "A new method for preparation of functionalized graphene and its epoxy nanocomposites", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 196, 2020. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108096.

[6] Daniel Niyobuhungiro and Liu Hong, "Graphene polymer composites: Review on fabrication method, properties and future perspectives", *Advances in Science and Technology Research Journal*, Vol. 15, No. 1, pp. 37 - 49, 2021. DOI: 10.12913/22998624/129680.

[7] Gan Cui, Zhenxiao Bi, Ruiyu Zhang, Jianguo Liu, Xin Yu, and Zili Li, "A comprehensive review on graphene-based anti-corrosive coatings", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 37, pp. 104 - 121, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.05.034.

[8] Samarah V. Harb, Sandra H. Pulcinelli, Celso V. Santilli, Kevin M. Knowles, and Peter Hammer, "A

comparative study on graphene oxide and carbon nanotube reinforcement of PMMA-siloxane-silica anticorrosive coatings", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 25, No. 8, pp. 16339 - 16350, 2016. DOI: 10.1021/acsami.6b04780.

[9] Sepideh Pourhashem, Mohammad Reza Vaezi, Alimorad Rashidi, and Mohammad Reza Bagherzadeh, "Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel", *Corrosion Science*, Vol. 115, pp. 78 - 92, 2017. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.11.008.

[10] Sepideh Pourhashem, Mohammad Reza Vaezi, Alimorad Rashidi, and Mohammad Reza Bagherzadeh, "Distinctive roles of silane coupling agents on the corrosion inhibition performance of graphene oxide in epoxy coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 111, pp. 47 - 56, 2017. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.05.008.

[11] Nguyễn Thị Lê Hiền, "Kỹ thuật tổng trở điện hóa ứng dụng trong đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn của các lớp phủ hữu cơ", *Tạp chí Dầu khí*, Số 5, trang 52 - 59, 2013.

[12] Mădălina-Ioana Necolau 1 and Andreea-Mădălina Pandeale, Recent Advances in Graphene Oxide-Based Anticorrosive Coatings: An Overview, *Coatings* 2020, 10, 1149. DOI:10.3390/coatings10121149.

RESEARCH ON PRODUCTION OF EPOXY/GRAPHENE COMPOSITE COATING AGAINST METAL CORROSION

Nguyen Thi Le Hien, Pham Thi Huong, Le Thi Hong Giang, Nguyen Dinh Dung

Vietnam Petroleum Institute

Email: hienntl@vpi.pvn.vn

Summary

Three different types of graphene have been incorporated in epoxy to form a protective composite coating against corrosion on the carbon steel substrate. Among which, the organically modified graphene is more compatible and better dispersible into the solvent and creates a homogenous composite coating with a good adherence on metal surfaces. The results of the corrosion test conducted by the Vietnam Petroleum Institute (VPI) show that this composite coating with graphene can protect metal better than the epoxy coating without graphene.

Key words: Graphene, composite coating, against corrosion, carbon steel.