

KỸ THUẬT TỔNG TRỞ ĐIỆN HÓA ỨNG DỤNG TRONG ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN CỦA CÁC LỚP PHỦ HỮU CƠ

PGS.TS. Nguyễn Thị Lê Hiền
Viện Dầu khí Việt Nam

Tóm tắt

Sơn phủ hữu cơ là một trong các phương pháp hữu hiệu để bảo vệ chống ăn mòn, nhất là các công trình ở môi trường biển như: giàn khoan, cầu cảng, tàu thuyền và đường ống vận chuyển xăng dầu... Việc đánh giá nhanh và chính xác chất lượng của các lớp phủ là vấn đề rất quan trọng cho phép lựa chọn hệ phủ phù hợp cho công trình kim loại ở các môi trường làm việc khác nhau. Trong đó, tổng trở điện hóa là phương pháp hữu hiệu để đánh giá quá trình ăn mòn kim loại, hiệu quả các chất ức chế chống ăn mòn cũng như khả năng bảo vệ kim loại của các lớp phủ dẫn điện [2] và cách điện [3, 4]... Bài báo giới thiệu nguyên tắc làm việc của phương pháp tổng trở điện hóa và áp dụng trong đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp sơn phủ hữu cơ trên bề mặt kim loại.

1. Tổng trở điện hóa

Tổng trở điện hóa là phương pháp nghiên cứu không phá hủy mẫu, được sử dụng để nghiên cứu động học và cơ chế các quá trình điện hóa xảy ra trên bề mặt phân chia pha giữa kim loại/dung dịch điện ly [1]. Nhờ phép đo được tiến hành trong chế độ động từ tần số cao đến tần số thấp cho phép phân tách các quá trình khác nhau tham gia vào cơ chế phản ứng, đặc biệt khi các hằng số thời gian đặc trưng cho các quá trình rất khác nhau. Là phương pháp nghiên cứu hiện đại cho phép thu được nhiều thông tin với độ chính xác cao, tổng trở điện hóa đã được sử dụng để nghiên cứu vật liệu và các quá trình ăn mòn điện hóa tại nhiều nước trên thế giới. Tuy nhiên, các phân tích quá trình xảy ra trên bề mặt phân chia pha nhằm giải thích cơ chế phản ứng trên cơ sở các phổ tổng trở thu được còn rất hạn chế.

1.1. Tổng trở điện hóa đối với bình điện hóa hệ 3 điện cực

Các quá trình đo điện hóa thường được tiến hành nghiên cứu trong bình điện hóa hệ 3 điện cực, được nhúng trong dung dịch chất điện ly (dung dịch nghiên cứu) (Hình 1). Điện cực làm việc được chế tạo bằng vật liệu cần nghiên cứu, điện cực đối là platinum hoặc graphite và điện cực so sánh là điện cực calomel bão hòa KCl ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{bh}}$). Về mặt nguyên tắc, thiết bị potentiostat cho phép dòng điện đi qua điện cực làm việc và điện cực đối, thông qua dung dịch điện ly. Điện cực so sánh có điện thế tiêu chuẩn không đổi đóng vai trò như điện cực chuẩn để xác định điện thế

của điện cực làm việc. Bình điện hóa 3 điện cực có thể được thể hiện bằng sơ đồ mạch điện như Hình 2.

1.1.1. Điện trở dung dịch

Trên thực tế, thường tồn tại dòng điện rất nhỏ I_1 qua điện cực RE và WE, do đó điện thế áp đặt (hoặc đo được) nhờ potentiostat (hoặc von kế) E_1 không bằng điện thế thực E của điện cực làm việc:

$$E_1 = E + R_3 \cdot I_1$$

Trong đó, $R_3 \cdot I_1$ đặc trưng cho sụt thế Ω .

Trên sơ đồ mạch điện Hình 2, ta có:

$$I = I_1 + I_2$$

$$(R_3 + R_1) \cdot I_1 = R_2 \cdot I_2$$

$$\rightarrow I_1 = I \cdot R_2 / (R_1 + R_2 + R_3)$$

$$\rightarrow E_1 = E + I \cdot R_2 \cdot R_3 / (R_1 + R_2 + R_3)$$

$R_e = R_2 \cdot R_3 / (R_1 + R_2 + R_3)$ được gọi là điện trở dung dịch

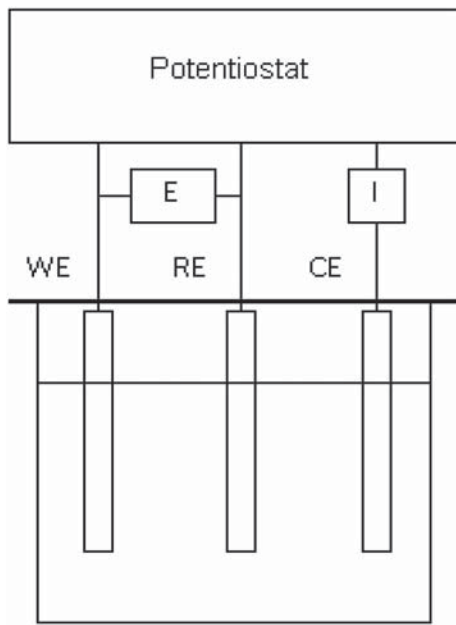
$\Rightarrow E_1 = E + R_e \cdot I$ với $R_e \cdot I$ được gọi là sụt thế Ohm

Giá trị điện trở dung dịch R_e được xác định nhờ tổng trở điện hóa.

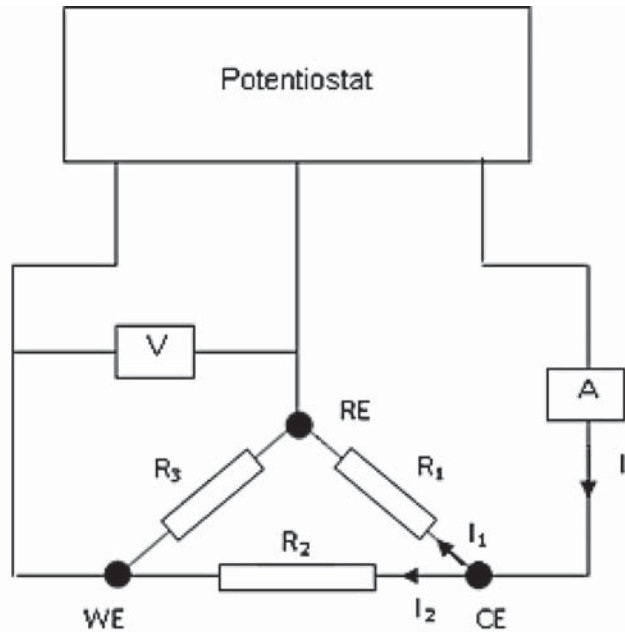
1.1.2. Điện dung lớp kép

Dòng điện chạy trong bình điện hóa gồm 2 phần:

- Dòng điện Faraday (I_f) được tạo bởi phản ứng điện hóa có thể diễn ra ở điện cực làm việc.



Hình 1. Hệ điện hóa



Hình 2. Sơ đồ mạch điện của hệ điện hóa

- Dòng điện dung (I_c) là dòng điện tích liên quan đến sự tồn tại của điện dung lớp điện tích kép C_d (có giá trị từ 10 - 100 μ F/cm²) và giá trị của điện dung C_d phụ thuộc vào điện thế áp đặt, bản chất điện cực làm việc và nồng độ các chất hoạt động trên bề mặt điện cực.

Dòng điện dung $I_c = dq/dt = C_d dE/dt$, với q là điện tích của tụ điện.

1.1.3. Xác định tổng trở điện hóa (Z) và tổng trở Faraday (Z_f)

Tổng trở điện hóa $Z = \Delta E / \Delta I$

Tổng trở Faraday Z_f phụ thuộc vào các đại lượng liên quan đến quá trình điện hóa. Khi biết dòng Faraday I_f và điện thế thực E của điện cực làm việc, ta có:

$$Z_f = \Delta E / \Delta I_f$$

Dòng điện tổng I chạy qua bình điện hóa gồm: I_f và I_c

$$I = I_f + I_c$$

$$I = I_f + C_d dE/dt$$

Tuyến tính hóa phương trình này và vận dụng biến đổi Laplace, ta có:

$$\Delta I = \Delta I_f + i\omega C_d \Delta E$$

$$\Delta I = \Delta E / Z_f + i\omega C_d \Delta E = \Delta E [(1/Z_f) + i\omega C_d]$$

Điện thế E trong phương trình trên đại diện cho điện thế thực của điện cực, trong khi đó phép đo đưa ra giá trị điện thế E_e , điện thế áp đặt ở điện cực.

Ta có: $E_i = E + R_e I$,

$$\rightarrow E = E_i - R_e I$$

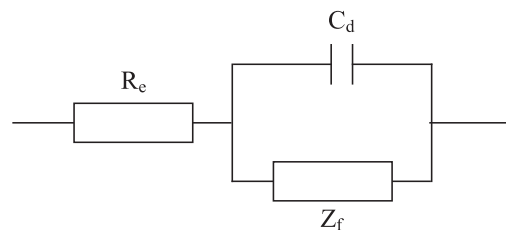
Thay E vào phương trình trên ta có:

$$\Delta I = (\Delta E_i - R_e \cdot \Delta I) [(1/Z_f) + i\omega C_d]$$

$$1 = (\Delta E_i / \Delta I - R_e) [(1/Z_f) + i\omega C_d]$$

$$\rightarrow Z = \Delta E_i / \Delta I = R_e + 1 / [(1/Z_f) + i\omega C_d]$$

Phân tách tổng trở này dưới dạng mạch điện tương đương cho thấy tổng trở Faraday Z_f được nối song song với điện dung lớp kép C_d và toàn bộ được mắc nối tiếp với điện trở dung dịch R_e (Hình 3).



Hình 3. Sơ đồ mạch điện tương đương của bình điện hóa hệ 3 điện cực

Điện trở dung dịch R_e được xác định trên giản đồ tổng trở ở tần số cao.

Z_f không phụ thuộc vào R_e và C_d mà chỉ liên quan đến quá trình điện hóa duy nhất. Với một cơ chế cho trước, Z_f có thể được thiết lập nhờ phương trình động học biểu diễn và phân tách các biểu diễn này thành một mạch điện tương đương đặc trưng cho Z_f . Từ đó, có thể suy ra phương trình tổng trở điện hóa Z và mạch điện tương đương.

Nhìn chung các tính toán này được thực hiện với giả thiết về cơ chế phản ứng.

Các tính toán tổng trở cho một cơ chế nào đó cho phép vẽ các phổ tổng trở lý thuyết mà các phổ này được so sánh với phổ thực nghiệm và đánh giá được tính chính xác của giả thiết.

1.2. Nguyên tắc đo tổng trở điện hóa

Chọn một trạng thái tĩnh (E_0, I_0) trên đường cong phân cực để nghiên cứu. Xung quanh thế E_0 áp đặt một điện thế xoay chiều hình sin có biên độ ΔE và tần số góc $\omega = 2\pi f$ lên điện cực làm việc ($E \leq 30mV$ để đảm bảo hệ tuyến tính xung quanh điểm E_0). Khi đó, điện thế hiệu dụng $e = \Delta E \cdot \sin(\omega t)$. Trong mạch sẽ xuất hiện một dòng điện phản hồi i hình sin có biên độ ΔI cùng tần số ω nhưng lệch pha một góc φ so với điện thế đặt vào $i = \Delta I \cdot \sin(\omega t + \varphi)$.

- Nếu mạch là thuần trở thì góc lệch pha $\varphi = 0$

Theo Định luật Ohm: $i = (\Delta E/R) \sin(\omega t)$;

Trong đó $\Delta I = \Delta E/R$ hay $\Delta E = \Delta I \cdot R$

- Nếu mạch là thuần dung thì góc lệch pha $\varphi = \pi/2$. Khi đó:

$$q = Ce \rightarrow i = C(de/dt) \text{ với } C \text{ là điện dung của tụ điện}$$

Lúc này dòng điện thu được là:

$$i = \omega CE \cos(\omega t); \Delta I = (\Delta E/X_c) \sin(\omega t + \pi/2)$$

Với $X_c = 1/\omega C$ là dung kháng của tụ.

Do đó ta có: $\Delta E = -jX_c \cdot \Delta I$.

- Nếu mạch có cả điện trở và tụ điện thì:

$$\Delta E = \Delta E_r + \Delta E_c \Rightarrow \Delta E = \Delta I \cdot (R - jX_c)$$

Ta có tổng trở phức: $Z^* = R - jX_c = \Delta E/\Delta I = Z_r - jZ_i$

$$|Z| = (R^2 + X_c^2)^{1/2}$$

Trong đó Z_r và Z_i là phần thực và phần ảo của tổng trở phức Z^*

Góc lệch pha φ được xác định bởi công thức:

$$\tan \varphi = X_c/R = 1/\omega CR$$

Phổ tổng trở điện hóa được xác định từ biểu diễn của hàm truyền giữa 2 đại lượng ΔE và ΔI được đo trong một dải rộng các tần số f của tín hiệu hình sin.

Để phân tích các số liệu của phổ tổng trở phải dựa trên một mạch điện tương đương thích hợp cho hệ điện hóa đó. Mỗi phần tử của mạch điện (điện trở, tụ

điện, cuộn cảm...) phải tương ứng với một quá trình vật lý diễn ra trong hệ. Sự biến thiên của phổ tổng trở theo một thông số thực nghiệm xác định (như thời gian ngâm mẫu, độ pH, nhiệt độ, điện thế...) sẽ cho phép xác định được mỗi phần tử đó, tức là xác định được cơ chế phản ứng.

1.3. Biểu diễn tổng trở điện hóa

$$Z^* = Z_r + iZ_i$$

Trong công thức này, Z_r biểu diễn phần thực của tổng trở và Z_i là phần ảo của nó.

Ta xác định module của Z^* , ký hiệu $|Z|$:

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2}$$

Ta xác định góc pha φ (góc lệch pha giữa ΔE và dòng phản hồi ΔI) với quan hệ:

$$\tan(\varphi) = -Z_i/Z_r \Rightarrow \varphi = \arctan(-Z_i/Z_r)$$

Hai phương pháp để biểu diễn sự biến đổi của tổng trở Z^* theo tần số được sử dụng phổ biến nhất:

- Giản đồ Bode gồm 2 đường: (1) Bode dạng "module": $\log(|Z|) = f_1(\log f)$ và (2) Bode dạng "góc pha": $\varphi = f_2(\log f)$.

- Giản đồ Nyquist là một đường cong nối các điểm biểu diễn giá trị tổng trở Z^* trong mặt phẳng phức (tương ứng với các điểm trên tung độ Z_i và các điểm trên hoành độ Z_r) được di chuyển theo tần số.

Bảng 1. Giá trị trở kháng tương ứng với các đại lượng điện trở thuần, tụ điện và cuộn cảm

	Z^*	Z_r	Z_i	$\log(Z)$	φ
Điện trở R (Ω)	R	R	0	$\log R$	0
Tụ điện C (F)	$1/i\omega C$	0	$-1/\omega C$	$-\log \omega - \log C$	90
Cuộn cảm L (H)	$i\omega L$	0	ωL	$\log \omega + \log L$	-90

Biểu diễn một số mạch điện đơn giản dưới dạng giản đồ Nyquist và giản đồ Bode được tính toán bằng các thông số vật lý:

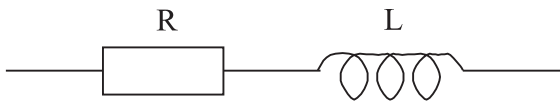
- Mạch điện bao gồm một điện trở mắc nối tiếp với một tụ điện (RC)



$$Z = R + 1/i\omega C = R - i(1/\omega C) = Z_r + iZ_i$$

$Z_r = R$ và $Z_i = -1/\omega C$ (giản đồ tổng trở có dạng Hình 4)

- Mạch điện gồm một điện trở mắc nối tiếp với một cuộn cảm (RL)



$$Z = R + i\omega L = Z_r + i Z_i$$

$Z_r = R$ và $Z_i = \omega L$ (giản đồ tổng trở có dạng như Hình 5)

- Mạch điện gồm một điện trở mắc song song với một điện dung và tất cả mắc nối tiếp với một điện trở ($R_1(R_2/C)$)

$$Z = R_1 + Z_1$$

$$1/Z_1 = (1/R_2) + i\omega C = (1 + i\omega CR_2)/R_2$$

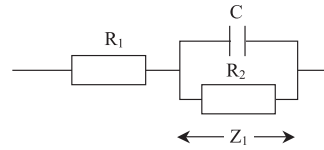
$$Z = R_1 + R_2/(1 + i\omega CR_2)$$

$$Z = R_1 + [R_2(1 - i\omega CR_2)/(1 + (\omega CR_2)^2)]$$

$$Z = Z_r + i Z_i$$

$$Z_r = R_1 + [R_2/(1 + (\omega CR_2)^2)]$$

$$Z_i = - (1 - i\omega CR_2)/[1 + (\omega CR_2)^2]$$

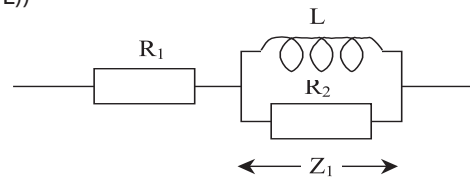


Từ 2 biểu thức Z_r và Z_i nhận thấy:

$$[Z_r - (R_1 + R_2/2)]^2 + Z_i^2 = (R_2/2)^2 \quad (*)$$

Với Z_r và $Z_i > 0$, biểu thức (*) là phương trình của bán cung tròn có đường kính R_2 . Bán cung này cắt trục hoành tại giá trị R_1 và $(R_1 + R_2)$ (giản đồ tổng trở có dạng Hình 6).

- Mạch điện gồm một điện trở mắc song song với một cuộn cảm và tất cả mắc nối tiếp với một điện trở ($R_1(R_2/L)$)



$$Z = R_1 + Z_1$$

$$1/Z_1 = (1/R_2) + (1/i\omega L)$$

$$1/Z_1 = (R_2 + i\omega L)/(i\omega L R_2)$$

$$Z = R_1 + i\omega L R_2/(R_2 + i\omega L)$$

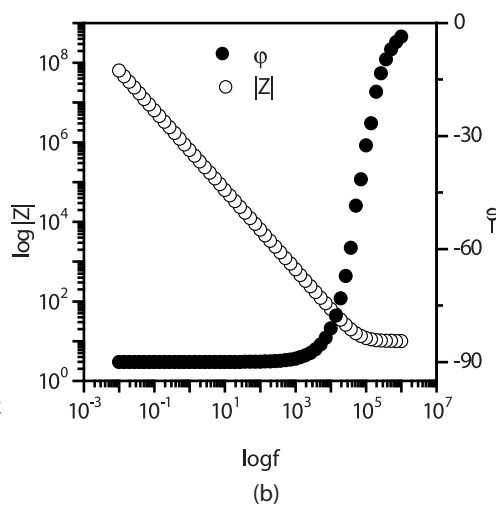
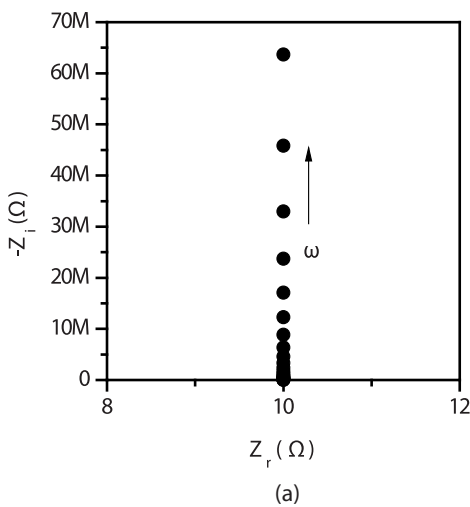
$$Z = R_1 + i\omega L R_2(R_2 - i\omega L)/(R_2^2 + (\omega L)^2)$$

$$Z = Z_r + i Z_i$$

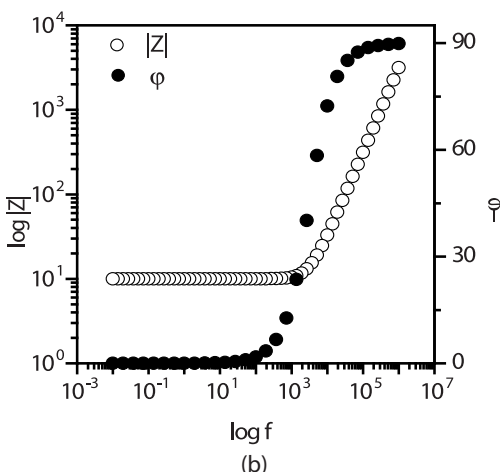
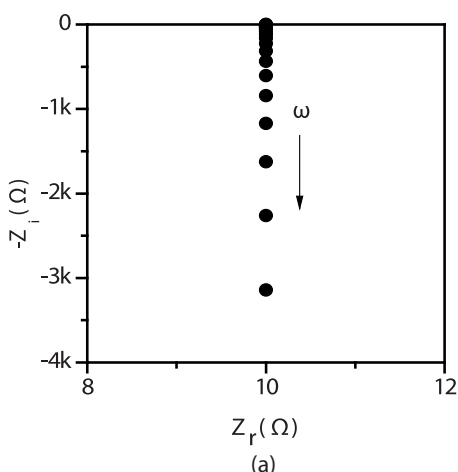
$$Z_r = R_1 + R_2(\omega L)^2/(R_2^2 + (\omega L)^2)$$

$$Z_i = \omega L R_2^2/(R_2^2 + (\omega L)^2)$$

(giản đồ tổng trở có dạng như Hình 7)



Hình 4. Giản đồ tổng trở Nyquist (a) và giản đồ Bode (b) tương ứng với $R = 10\Omega$ và $C = 250pF$



Hình 5. Giản đồ tổng trở Nyquist (a) và giản đồ Bode (b) tương ứng với $R = 10\Omega$ và $L = 50mH$

2. Sử dụng kỹ thuật tổng trở điện hóa đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn của hệ sơn phủ cách điện

2.1. Mô hình tổng trở điện hóa đối với hệ sơn phủ cách điện

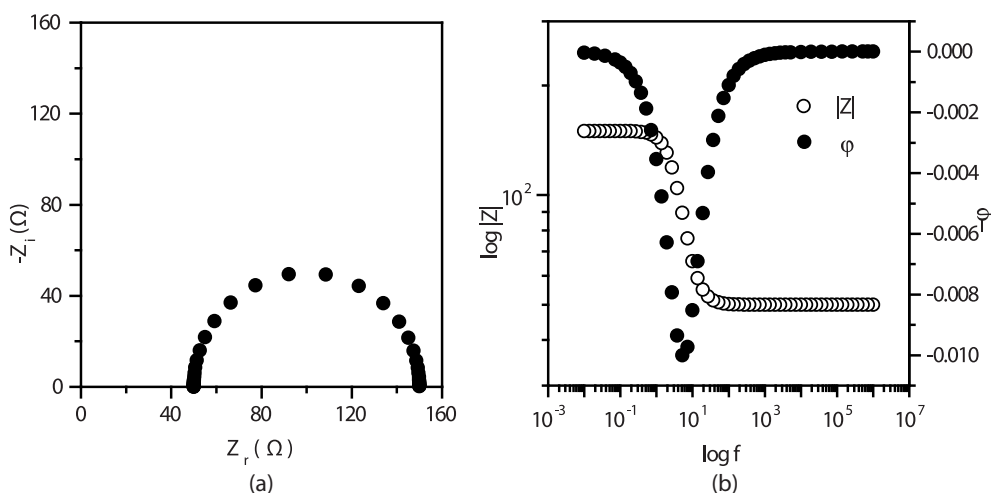
Sự hình thành lớp phủ không dẫn điện trên bề mặt kim loại (điện cực làm việc trong hệ điện hóa) gây nhiễu loạn sự chuyển dịch của dòng điện và dẫn

đến nhiều loạn tổng trở của điện cực. Để mô hình hóa (simulation) các giản đồ tổng trở thực nghiệm đạt được trong trường hợp này, cần phải mô hình hóa hiện tượng này bằng các mạch điện tương đương đặc trưng cho sự hình thành một lớp phủ không dẫn điện (ion và điện tử).

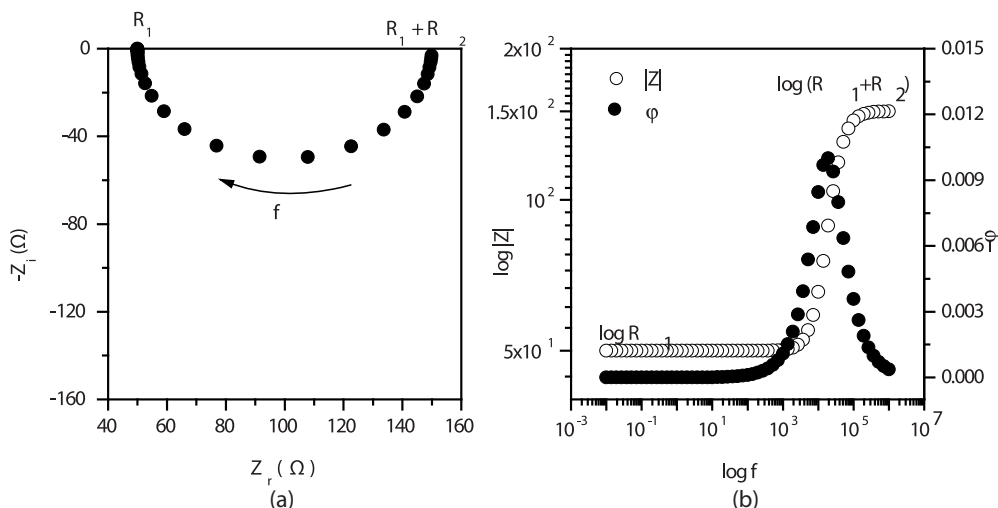
Màng sơn phủ bảo vệ chống ăn mòn cho kim loại theo cơ chế cách ly kim loại khỏi môi trường xâm thực chứa các tác nhân gây ăn mòn. Do đó, màng sơn phủ lý tưởng phải cách điện hoàn toàn (không có khuyết tật) và không chứa các hợp chất có khả năng tác dụng với dung dịch điện ly. Màng sơn phủ đóng vai trò như một tụ điện thuần dung, đặc trưng bởi điện dung của lớp phủ C_r . Sơ đồ mạch điện tương đương gồm điện trở dung dịch R_e mắc nối tiếp với một tụ điện (Hình 8a). Lúc này, theo lý thuyết giản đồ tổng trở sẽ có dạng như Hình 4.

- Điện trở dung dịch R_e : Tại tần số cao ($f \rightarrow \infty$), $Z_r \rightarrow R_e$.

Giá trị điện trở dung dịch R_e là giá trị phần thực của tổng trở tại tần số cao.



Hình 6. Giản đồ tổng trở Nyquist (a) và giản đồ Bode (b) tương ứng với $R_1 = 50\Omega$, $R_2 = 100\Omega$ và $C = 0,5mF$



Hình 7. Giản đồ tổng trở Nyquist (a) và giản đồ Bode (b) tương ứng với $R_1 = 50\Omega$, $R_2 = 100\Omega$ và $L = 0,5mH$

Điện dung màng (C_m): $C_m = \frac{1}{(2\pi f_{max} \cdot R_m)}$

Thực tế, màng sơn thông thường có các khuyết tật hoặc các lỗ xốp và theo thời gian dung dịch điện ly có thể khuếch tán qua lớp phủ tới bề mặt kim loại. Lúc này, sơ đồ mạch điện tương đương sẽ xuất hiện thêm điện trở màng R_r song song với điện dung màng C_r tương ứng với sơ đồ mạch tương đương (Hình 8b) và đường cong tổng trở sẽ có dạng như Hình 6. Giá trị điện trở màng và điện dung màng được xác định như sau:

- Điện trở màng: Khi tần số giảm dần ($f \rightarrow 0$), $Z_r \rightarrow (R_e + R_m)$.

Điện trở màng được xác định bằng giá trị bán kính bán cung trên giản đồ tổng trở Nyquist (Hình 6).

- Điện dung màng (C_m): Tại tần số f_{max} (tương đương với tần số tại đó Z_i cực đại, tương ứng với bán kính bán cung trên giản đồ Nyquist), ta có:

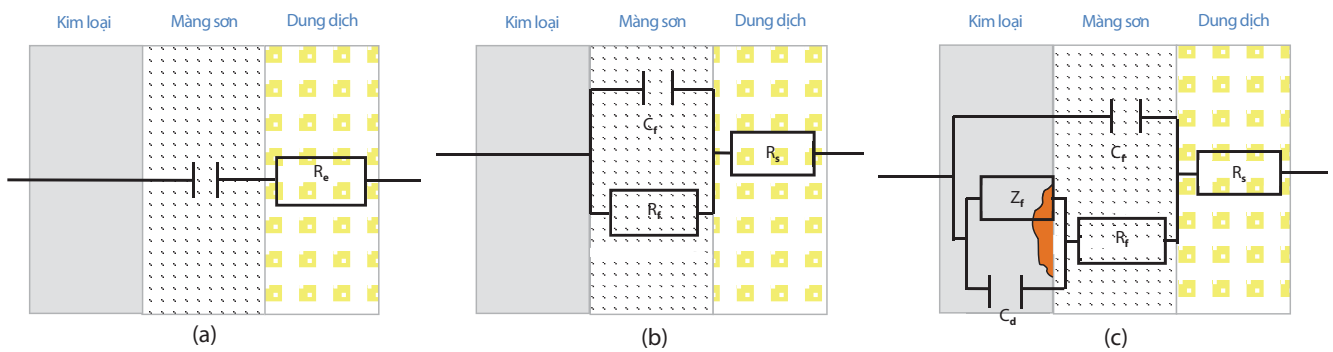
$$C_m = \frac{1}{(\omega \cdot Z_i)} = \frac{1}{(2\pi f \cdot Z_i)}$$

Khi kim loại bị ăn mòn dưới tác dụng của dung dịch điện ly theo thời gian, ngoài điện trở và điện dung đặc trưng cho màng sơn, xuất hiện thêm các đại lượng tổng trở Faraday và điện dung của lớp kép, đặc trưng cho quá trình ăn mòn xảy ra tại giao diện giữa kim loại (Hình 8c). Trong trường hợp này, thông thường giản đồ tổng trở sẽ xuất hiện ít nhất thêm một bán cung tương đương với quá trình Faraday diễn ra trên bề mặt kim loại.

2.2. Kết quả thực nghiệm

2.2.1. Điều kiện thực nghiệm

Màng sơn được nghiên cứu trên sơn Epoxy E828 (dẫn xuất bis-phenol A) và chất đóng rắn amine loại T₅ 916 (Thái Lan). Tỷ lệ khối lượng sơn Epoxy so



Hình 8. Sơ đồ mạch điện tương đương ứng với hệ sơn phủ trong dung dịch điện ly

với chất đóng rắn là 1:1,89. Hỗn hợp được pha loãng trong hỗn hợp dung môi xylene và cồn tuyệt đối (tỷ lệ thể tích 1:1). Màng sơn được hình thành trên bề mặt thép carbon thấp bằng phương pháp nhúng. Qua 2 lần nhúng, màng sơn thu được có độ đồng nhất cao và che phủ toàn bộ bề mặt mẫu thép và có chiều dày khoảng $20\mu\text{m} \pm 2$.

Sau khi lớp sơn khô hoàn toàn, sử dụng keo Epoxy gắn ống nhựa hình trụ (đường kính 5,6cm) theo chiều thẳng đứng trên bề mặt mẫu sơn tạo thành bình đo điện hóa (Hình 9). Đổ dung dịch thử nghiệm ăn mòn NaCl (3%) vào ống nhựa hình trụ trước khi đo 30 phút. Tiến hành đo tổng trở trên hệ 3 điện cực: điện cực làm việc (mẫu sơn thử nghiệm), điện cực so sánh (Calomen bão hòa KCl) và điện cực đối (lưới Pt), trên thiết bị PARSTAT 2273 tại điện thế mạch hở, với biên độ dao động hình sin là 30mV, trong khoảng tần số từ 100MHz đến 10MHz.

2.2.2. Kết quả và biện luận

Giản đồ tổng trở điện hóa dạng Nyquist của các mẫu sơn được đo theo thời gian ngâm mẫu trong dung dịch NaCl 3% (Hình 10).

Đường cong tổng trở dạng Nyquist thu được hoàn toàn phù hợp với mô hình tổng trở lý thuyết cho phép khẳng định cơ chế bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ hữu cơ. Tại thời điểm đầu ngâm mẫu, màng sơn nhìn chung chưa ngấm nước nên gần như cách điện hoàn toàn. Màng sơn đóng vai trò như một điện trở thuần dung thể hiện bằng đường gần như thẳng đứng. Khi dung dịch điện ly ngấm dần qua màng sơn theo thời gian, độ dẫn điện (dẫn ion) của màng giảm dần, tổng trở điện hóa có xu hướng chuyển dần thành bán cung ít nhiều xác định. Khi dung dịch điện ly ngấm qua màng khuếch tán đến bề mặt kim loại gây ăn mòn, giản đồ Nyquist xuất hiện thêm một bán cung đặc trưng cho quá trình chuyển dịch điện tích xảy ra trên bề mặt kim loại.

Giá trị của điện trở màng xác định bằng công thức:

$$R_m = \rho \frac{l}{S}$$

Trong đó:

ρ : Điện trở suất của dung dịch điện ly trong lỗ xoắn của màng;

l : Chiều dài lỗ xoắn (khuyết tật) dẫn dung dịch trong màng sơn;

S : Tổng diện tích lỗ xoắn (khuyết tật).

Màng sơn càng sít chặt, ít khuyết tật và lỗ xoắn, khả năng bảo vệ kim loại theo cơ chế che chắn càng tốt, tương ứng với điện trở của màng sơn R_m càng lớn.

Điện dung của lớp phủ C_f càng nhỏ, khả năng cách điện càng lớn, tương ứng với khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao. Giá trị điện dung của lớp sơn được tính như điện dung của một tụ điện phẳng [4]:

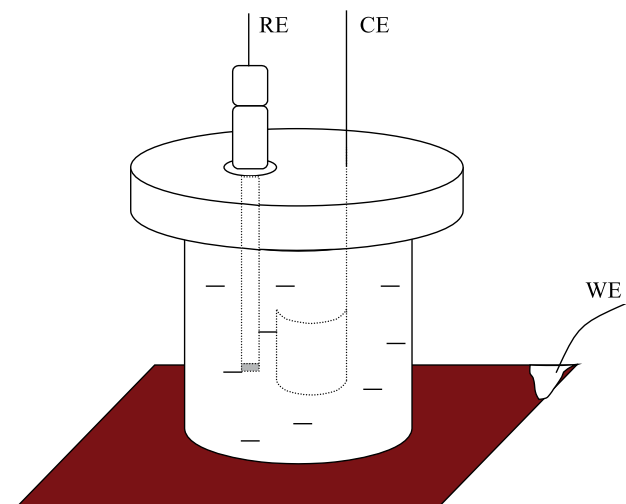
$$C_f = \epsilon_t \cdot \epsilon_o \cdot S/l$$

Trong đó:

ϵ_o : hằng số điện môi của chân không;

ϵ_t : hằng số điện môi của lớp phủ.

Tuy nhiên, theo thời gian khi dung dịch điện ly



Hình 9. Tế bào điện hóa

khuyết tán qua lớp phủ, điện dung của màng sơn thay đổi do có sự thay đổi của hằng số điện môi của lớp phủ. Nguyên nhân do: (1) khi ngấm nước, lớp sơn phủ có thể bị trương nở dẫn đến làm tăng chiều dày (l) của màng, dẫn đến C_f giảm; (2) khi lớp phủ hữu cơ ngấm nước, hằng số điện môi tổng của lớp phủ sẽ tăng lên tuân theo quan hệ logarit [5] dẫn đến làm tăng điện dung màng C_f :

$$\epsilon_t = \epsilon_p^{\phi_p} \cdot \epsilon_w^{\phi_w} \cdot \epsilon_a^{\phi_a}$$

Trong đó:

$\epsilon_p, \epsilon_w, \epsilon_a$ lần lượt là hằng số điện môi của lớp phủ, của polymer, của nước và của không khí;

ϕ là thông số thể tích tương ứng.

Nhìn chung, điện trở màng càng lớn, điện dung màng càng nhỏ, khả năng bảo vệ kim loại của màng sơn càng cao.

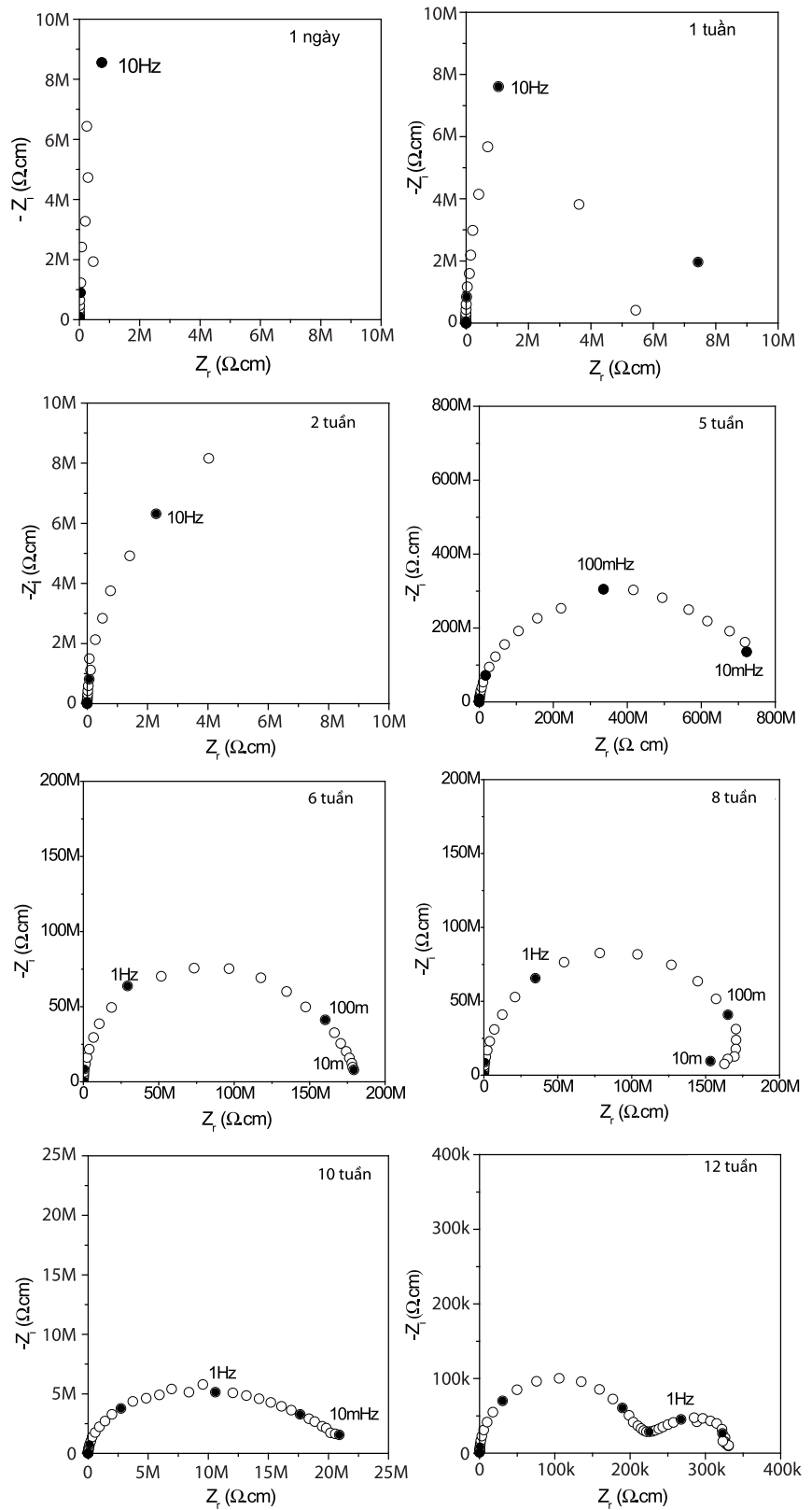
Kết quả tính toán giá trị điện trở màng (R_m) và điện dung màng (C_m) (Bảng 2) cho thấy tại các thời điểm đầu ngâm mẫu, màng sơn bảo vệ rất tốt, tương ứng với giá trị điện trở rất cao và điện dung màng rất nhỏ. Theo thời gian điện trở màng dần suy giảm và điện dung màng tăng dần cho thấy khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại của màng suy giảm theo thời gian thử nghiệm.

Với chiều dày màng rất mỏng (khoảng 20 μ m), màng sơn Epoxy E828 có khả năng bảo vệ kim loại tương đối tốt trong môi trường nước muối NaCl 3%, kim loại nền được bảo vệ hoàn toàn trong thời gian trên 2 tháng.

3. Kết luận

Tổng trở điện hóa là phương pháp đánh giá nhanh và hiệu quả cơ chế bảo vệ chống ăn mòn cũng như thời gian bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ cách điện. Phương pháp này cho phép nghiên cứu đặc tính của các lớp phủ, từ đó lựa chọn lớp phủ phù hợp cho các

công trình dân dụng cũng như các công trình công nghiệp trong và ngoài ngành dầu khí.



Hình 10. Giản đồ tổng trở Nyquist của lớp sơn phủ trên nền thép theo thời gian ngâm mẫu trong dung dịch NaCl 3%

Bảng 2. Kết quả xác định điện trở màng (R_m) và điện dung màng (C_m) từ giản đồ tổng trở

Thời gian thử nghiệm	R_m ($\Omega.cm$)	C_m (F/cm)	Ghi chú
1 ngày	∞	$1,77.10^{-9}$	Màng sơn chưa ngấm nước
1 tuần	∞	$1,90.10^{-9}$	
2 tuần	∞	$1,95.10^{-9}$	
4 tuần	8.10^8	$2,80.10^{-9}$	Màng sơn bắt đầu ngấm nước
6 tuần	$1,8.10^8$	$2,21.10^{-9}$	
8 tuần	$1,75.10^8$	$2,27.10^{-9}$	
10 tuần	$1,2.10^7$	$3,32.10^{-9}$	Kim loại bắt đầu bị ăn mòn
12 tuần	$2,2.10^5$	$1,80.10^{-8}$	

Tài liệu tham khảo

1. Mark E.Ozagem, Bernard Tribollet. *Electrochemical impedance spectroscopy*. The Electrochemical Society Series, John Wiley & Sons. 22 September 2008.

2. Nguyen Thi Le Hien, B.Garcia, C.Deslouis, Le Xuan Que. *Corrosion protection and conducting polymers: Polypyrrole films on iron*. *Electrochimica Acta*. 2001; 46: p. 4259 - 4272.

3. F.Mansfeld. *Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings*. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1995; 25: p. 187 - 202.

4. Sami Masadeh. *Electrochemical impedance spectroscopy of epoxy - coated steel exposed to dead sea water*. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. 2005; 4(2): p. 75 - 84.

5. L.Hartshorn, N.J.L.Megson and E.Rushton. *The structure and electrical properties of protective films*. *Journal of Society of Chemical Industry*. 1937; 56: p. 266 - 270.

Evaluation of organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy

Nguyen Thi Le Hien

Vietnam Petroleum Institute

Summary

Electrochemical impedance is a useful method to quickly and effectively evaluate organic coating's protective mechanisms against corrosion of metals as well as its physico-chemical properties. In the first part of this paper, the basics of electrochemical impedance spectroscopy were presented, including the theory behind the measurements and an introduction to equivalent circuit modelling of the collected data. In the next part, electrochemical impedance spectroscopies and analysis results obtained on coated carbon steel surface at different stages of coating degradation were shown.