

NGHIÊN CỨU SỰ LÀM VIỆC CỦA HỆ ANỐT BẰNG LỚP KẼM PHUN TRÊN BỀ MẶT BÊ TÔNG TRONG HỆ THỐNG BẢO VỆ CATÔT

ThS. BÙI THỊ THANH HUYỀN

TS. HOÀNG THỊ BÍCH THỦY

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

TS. LÊ THU QUÝ

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

1. Đặt vấn đề

Các công trình bê tông cốt thép như nhà cửa, cầu, cầu cảng, giàn khoan biển,... được sử dụng rất nhiều nhưng trong môi trường ăn mòn khắc nghiệt chúng bị hư hỏng dần mà nguyên nhân chính là do sự ăn mòn cốt thép trong bê tông dưới tác động xâm thực của môi trường. Khi cốt thép bị ăn mòn thì thể tích gỉ lớn hơn nhiều so với thể tích cốt thép ban đầu gây ra ứng suất nội, dẫn đến sự nứt vỡ bê tông và hư hỏng công trình. Việc sửa chữa các công trình bê tông cốt thép hàng năm đòi hỏi chi phí rất lớn [1].

Vì vậy nhiều giải pháp chống ăn mòn cho cốt thép trong bê tông đã được nghiên cứu và đưa vào áp dụng. Gần đây, bảo vệ cốt thép bằng lớp kẽm phun trên bề mặt bê tông đã được quan tâm nghiên cứu và ứng dụng ở nhiều trên thế giới. Hệ anốt này được thấy là có hiệu quả, dễ áp dụng, giá thành rẻ,.. và được sử dụng rộng rãi ở các nước như Mỹ và Châu Âu, đặc biệt là trong hoàn cảnh công nghệ phun kim loại đang phát triển mạnh mẽ làm tăng tính cơ động và tính ứng dụng của phương pháp phun phủ [2-4].

Ở Việt Nam, công nghệ phun phủ kim loại cũng được ứng dụng nhiều, tuy nhiên lớp phủ kẽm trên bê tông vẫn chưa được quan tâm. Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu về thông số chế tạo và hành vi điện hóa của lớp kẽm phun trên bê tông nhằm tiếp cận công nghệ mới của thế giới trong việc chống ăn mòn cho cốt thép để kéo dài tuổi thọ các công trình.

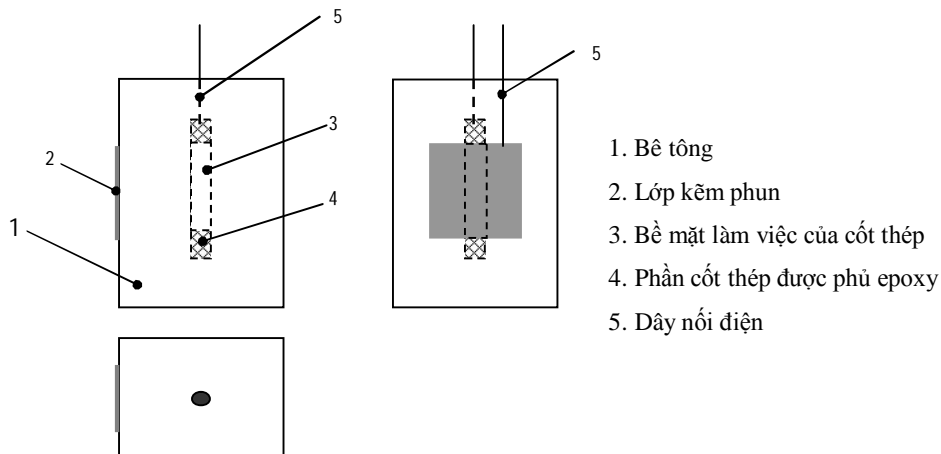
2. Mô hình và phương pháp nghiên cứu

2.1. Mô hình lớp kẽm phun trên bê tông

Lớp kẽm được phun lên một mặt của mẫu bê tông với diện tích 12cm^2 và chiều dày 400mm. Thiết bị phun kẽm là máy OSU-Hessler 300A (Đức) với nguyên liệu là dây kẽm đường kính 2mm có độ tinh khiết 99,95%. Các thí nghiệm phun kẽm thực hiện tại Viện kỹ thuật nhiệt đới thuộc Viện KH và CN Việt Nam.

Mẫu bê tông có kích thước 58 x 58 x 100 (mm) và được ký hiệu là M. Bê tông được đúc với tỉ lệ xi măng : cát : đá là 1 : 2 : 3, tỷ lệ nước trộn hỗn hợp bê tông là 0,5 so với khối lượng xi măng. Cốt thép trong bê tông được làm từ thép $\Phi 8$, làm sạch bề mặt và có diện tích bề mặt làm việc là 10cm^2 . Phần bề mặt không làm việc của cốt thép được phủ epoxy. Hai đầu cốt thép được hàn dây đồng loại một lõi để nối điện. Chiều dày lớp vỏ bê tông xung quanh cốt thép là 25mm.

Sơ đồ mẫu bê tông cốt thép có phủ kẽm lên bề mặt bê tông được thể hiện trên hình 1.



Hình 1. Mô hình mẫu bê tông cốt thép có lớp kẽm phun trên bề mặt

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Trong thí nghiệm, mẫu bê tông phủ kẽm được ngâm ngập chu kỳ 20h khô - 4h ướt trong dung dịch NaCl 5% để gia tốc quá trình ăn mòn.

Các thông số phun tối ưu được xác định dựa vào phương pháp xây dựng mô hình hồi quy tuyến tính và xác định các hệ số của mô hình để có độ bám dính giữa lớp kẽm và bê tông là lớn nhất. Độ bám dính của các lớp kẽm phun được đo trên máy đo độ bền kéo đứt DLR (Đức) bằng phương pháp thử nghiệm giật đứt (pull-off test) theo tiêu chuẩn ASTM D-4541.

Đặc tính điện hóa của lớp kẽm phun trên bê tông khi hở mạch được nghiên cứu bằng các phương pháp sau:

- Đường cong phân cực được đo bằng phương pháp thế động với tốc độ quét thế là 0,5 mV/s.

- Phổ tổng trở điện hóa được đo với khoảng tần số 100kHz – 1,5mHz tại điện thế ăn mòn, biên độ $\Delta E = 10$ mV.

Đường cong phân cực và phổ tổng trở được thực hiện với hệ 3 điện cực trên bộ đo ăn mòn CMS 100 (hãng Gamry, Mỹ) có ghép nối máy tính để phân tích kết quả đo.

- Tốc độ tự hòa tan của lớp kẽm phun trên bê tông được xác định thông qua phép đo điện trở phân cực bằng phương pháp phân cực tuyến tính trên máy đo Multicorr đã được cài đặt sẵn phần mềm tính toán của hãng Corr Ocean, Naury.

- Điện thế hở mạch của các mẫu được đo so với điện cực so sánh clorua bạc theo thời gian. Điện thế của điện cực so sánh này là 0,195 V so với điện cực hydro tiêu chuẩn.

3. Kết quả nghiên cứu

3.1. Chế tạo lớp kẽm phun trên bê tông

Trong công nghệ phun phủ hồ quang điện, có khá nhiều yếu tố công nghệ có thể ảnh hưởng đến chất lượng lớp phủ: điện áp hồ quang, dòng điện hồ quang, tốc độ dẫn dây phun, áp lực khí phun, khoảng cách phun, tốc độ di chuyển đầu phun, góc nghiêng súng phun... Trong khuôn khổ nội dung nghiên cứu này, ba yếu tố công nghệ phun quan trọng ảnh hưởng tới độ bám dính lớp phủ, bao gồm: áp lực khí phun (P), khoảng cách giữa đầu phun tới bề mặt bê tông (L) và điện áp hồ quang (U) được xem xét.

Nghiên cứu được tiến hành theo các bước sau:

- Xác định miền khảo sát của ba yếu tố công nghệ phun cần khảo sát là P, L và U: P: 4 - 6 (atm); L: 10 - 20 (cm); U: 16 – 18,7 (V).

- Tiến hành các thí nghiệm trong khoảng biến đổi của các yếu tố P, L, U đã chọn.

- Xây dựng mô hình rút ra phương trình hồi quy. Phương trình phụ thuộc của độ bám dính (y) vào 3 biến mã hóa tương ứng với 3 thông số P, L, U là x_1, x_2, x_3 như sau:

+ Trường hợp mô hình có dạng tuyến tính:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (-1 \leq x_j \leq 1).$$

Trong đó: b_0, b_1, b_2, \dots là các tham số của mô hình.

+ Nếu sau khi kiểm tra mô hình thấy không tương hợp ta có thể chuyển sang xây dựng mô hình phi tuyến bậc hai hoặc bậc cao hơn nữa [5].

- Tối ưu mô hình: xác định chế độ công nghệ phun cho độ bám dính lớn nhất và tiến hành các thí nghiệm kiểm tra.

Các thí nghiệm được tiến hành theo kế hoạch ở bảng 1.

Bảng 1. Kế hoạch thí nghiệm phun kẽm

TT	P (atm)	L (cm)	U (V)	x_1 (biến mã P)	x_2 (biến mã L)	x_3 (biến mã U)
1	4	10	16	-1	-1	-1
2	6	10	16	1	-1	-1
3	4	20	16	-1	1	-1
4	6	20	16	1	1	-1
5	4	10	18,7	-1	-1	1
6	6	10	18,7	1	-1	1
7	4	20	18,7	-1	1	1
8	6	20	18,7	1	1	1
9	5	15	17,35	0	0	0
10	5	15	17,35	0	0	0
11	5	15	17,35	0	0	0

Kết quả đo bám dính được đưa ra trên bảng 2. Ta thấy độ bám dính của lớp phủ kẽm trên nền bê tông là không cao, dao động trong khoảng 0,5 - 1,3 MPa, thấp hơn nhiều so với độ bám dính lên trên nền thép (trung bình đạt khoảng 5 MPa).

Bảng 2. Kết quả đo độ bám dính lớp phủ kẽm

TT	P (atm)	L (cm)	U (V)	Độ bám dính (MPa)
1	4	10	16	0,76
2	6	10	16	0,67
3	4	20	16	1,32
4	6	20	16	1,15
5	4	10	18,7	0,48
6	6	10	18,7	0,97
7	4	20	18,7	0,32
8	6	20	18,7	1,08
9	5	15	17,35	0,74
10	5	15	17,35	0,80
11	5	15	17,35	0,78

Kết quả tính toán đưa ra phương trình phụ thuộc của độ bám dính vào ba biến mã hóa sau khi kiểm tra tính tương hợp của mô hình theo chuẩn Fisher có dạng như sau:

$$y = 0,850367 + 0,122225x_1 + 0,124227x_2 - 0,129632x_3 + 0,189693x_1x_3 - 0,13704x_2x_3$$

Từ phương trình trên, khi đã biết áp lực khí phun, khoảng cách phun và điện áp hồ quang, có thể tính trực tiếp ra độ bám dính lớp phủ. Chúng tôi đã lập trình và tính toán được độ bám dính lớn nhất đạt 1,30873 MPa, tương ứng với giá trị các tham số công nghệ phun là: P = 4 atm, L = 20 cm, U = 16 V.

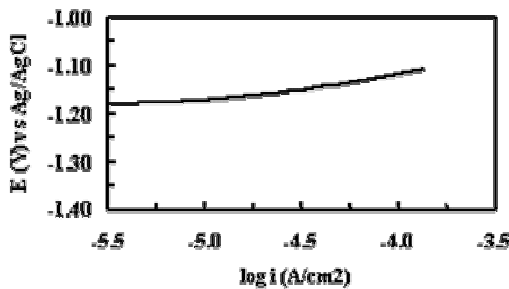
Để kiểm tra mô hình lý thuyết so với thực nghiệm, 3 thí nghiệm lặp lại được thực hiện theo chế độ công nghệ nêu trên. So sánh kết quả đo bám dính trung bình của ba thí nghiệm này với giá trị tính toán cho thấy có sai số < 10%. Sai số như vậy là có thể chấp nhận được.

3.2. Đặc tính điện hóa của lớp kẽm phun trên bê tông khi hở mạch

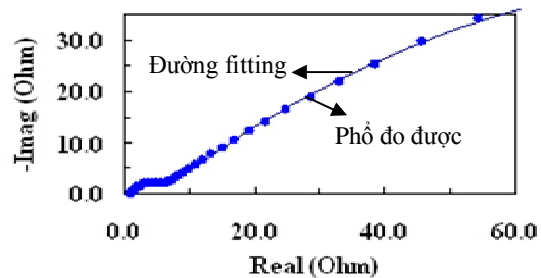
Ứng dụng của lớp kẽm phun trên bê tông là làm anốt trong hệ bảo vệ catốt để chống ăn mòn cho cốt thép trong bê tông. Trong nghiên cứu này, đặc tính điện hóa của lớp kẽm phun trên bê tông được nghiên cứu dựa trên đường cong phân cực, phổ tổng trở, điện thế hở mạch và tốc độ tự hòa tan của lớp kẽm phun trong dung dịch NaCl 5% để xem xét khả năng dùng lớp kẽm làm anốt trong hệ bảo vệ catốt và một số yếu tố ảnh hưởng đến đặc tính điện hóa của loại vật liệu anốt này.

Yêu cầu đối với vật liệu sử dụng làm anốt trong hệ bảo vệ catốt cần có là độ phân cực nhỏ và điện thế làm việc ổn định [6].

Đường cong phân cực anốt của lớp kẽm phun sau 4h ngâm trong dung dịch nghiên cứu được đo và thể hiện trên hình 2. Từ đồ thị hình 2 ta thấy, điện thế ổn định (điện thế hở mạch) của lớp kẽm phun trong dung dịch NaCl 5% âm hơn -1V so với điện cực clorua bạc. Lớp kẽm phun có độ phân cực anốt nhỏ, điện thế dịch chuyển về phía dương ít trong vùng mật độ dòng hoạt động của anốt (< 1000 mA/m²).



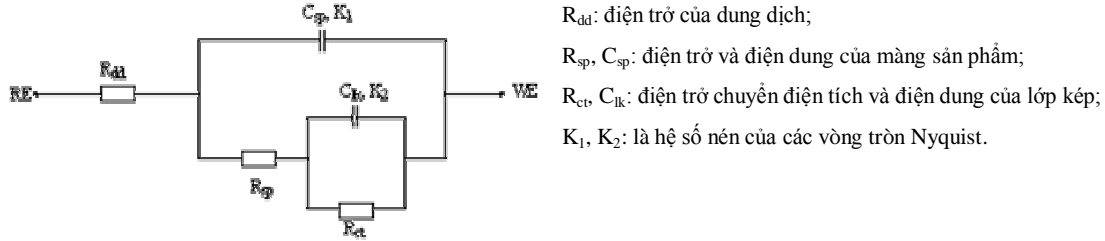
Hình 2. Đường cong phân cực anốt của lớp kẽm phun trong dung dịch NaCl 5%



Hình 3. Phổ tổng trở của lớp kẽm phun trong dung dịch NaCl 5%

Phổ tổng trở của lớp kẽm phun trong dung dịch nghiên cứu (sau 1h ngâm mẫu) được đưa ra trên hình 3. Phổ tổng trở của lớp kẽm gồm 2 cung: cung đầu nhỏ hơn ứng với màng sản phẩm hình thành trên bề mặt kẽm, cung sau ứng với quá trình chuyển điện tích hay ứng với quá trình tự hòa tan kẽm trong môi trường nghiên cứu.

Sơ đồ tương đương của hệ lớp kẽm phun trên bê tông ngâm trong dung dịch nghiên cứu được mô phỏng như trên hình 4 [7].



Hình 4. Sơ đồ tương đương của hệ lớp kẽm phun trên bê tông trong dung dịch nghiên cứu

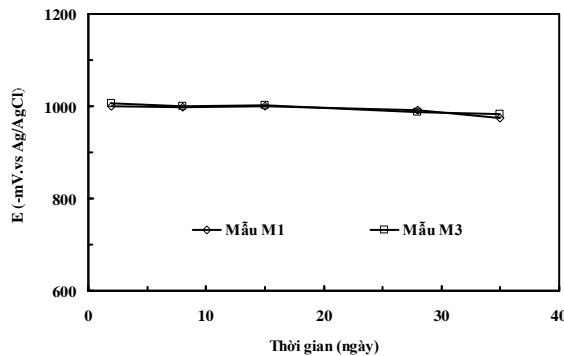
Dựa vào sơ đồ tương đương và phân mềm có sẵn trong bộ đo CMS 100, chúng tôi đã fitting số liệu thí nghiệm phổ tổng trở của lớp kẽm trong dung dịch NaCl 5%. Đường fitting được đưa ra ở hình 3 trùng với số liệu đo được, cho thấy mô hình tương đương là tương thích với hệ. Các thông số của mạch tương đương được đưa ra ở bảng 3.

Bảng 3. Kết quả fitting phổ Nyquist của kẽm phun trên bê tông trong dung dịch NaCl 5%

Thông số	R_{dd} (Ω)	C_{sp} (F/cm^2)	K_1	R_{sp} (Ω)	C_{ct} (F/cm^2)	K_2	R_{ct} (Ω)
Giá trị fitting	0,5	1550	0,52	8	240	0,525	200

Đặc tính điện hóa của lớp kẽm phun trên bê tông còn được khảo sát dựa vào sự biến thiên điện thế hở mạch và tốc độ tự hòa tan của lớp kẽm trong các dung dịch nghiên cứu theo thời gian.

Hình 5 trình bày đồ thị điện thế hở mạch của kẽm phun trong môi trường nghiên cứu theo thời gian. Ta thấy, điện thế hở mạch của các lớp kẽm phun khá ổn định theo thời gian và có giá trị từ -980 đến -1010 mV so với điện cực clorua bạc. Giá trị điện thế của các lớp kẽm phun đều nằm trong vùng ăn mòn theo giản đồ E-pH của kẽm [7].



Hình 5. Điện thế hở mạch của lớp kẽm phun trên bê tông theo thời gian

Giá trị đo được cũng tương hợp với kết quả từ việc nghiên cứu ứng xử điện hoá của điện cực kẽm đúc trong vữa xi măng của tác giả K.Videm [8]. Điện thế ăn mòn của kẽm đúc trong vữa xi măng đạt từ -0,2V đến -1,050V so với điện cực calomen, tùy thuộc vào sự bão hòa nước của vữa xi măng. Tác giả cho rằng, độ ẩm có ảnh hưởng quan trọng tới tính chất điện hoá của kẽm trong vữa xi măng, độ ẩm môi trường càng cao thì vữa được bão hòa nước và điện thế ăn mòn càng âm.

So sánh với yêu cầu làm vật liệu anốt hy sinh [6], ta thấy lớp kẽm phun trên bê tông ngập chu kỳ trong môi trường nghiên cứu có điện thế đủ âm (< -950 mV), thỏa mãn điều kiện làm anốt hy sinh.

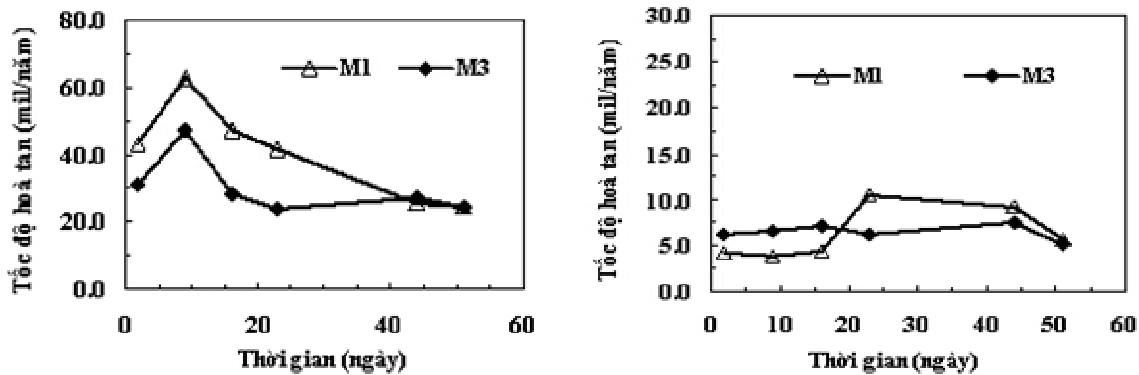
Kết quả về tốc độ tự hòa tan của lớp kẽm phun trên bê tông trong dung dịch nghiên cứu theo thời gian được biểu thị trong hình 6. Nhìn chung, tốc độ tự hòa tan của lớp kẽm phun đều có giá trị lớn hơn cả ở những tuần đầu, sau đó giảm dần và ổn định theo thời gian ở những tuần sau.

Hình 6a cho thấy, tốc độ hòa tan kẽm ở giai đoạn ướt có xu hướng giảm dần theo thời gian. Tốc độ hòa tan của các mẫu kẽm phun lớn nhất trong 2 tuần đầu và có giá trị trong khoảng từ 30 ÷ 60 mil/năm (hay 0,762 ÷ 1,524 mm/năm) và giảm dần theo thời gian, đạt giá trị 25 mil/năm (hay 0,635 mm/năm) ở tuần thứ 7 và 8.

Ở giai đoạn khô (hình 6b) tốc độ tự hòa tan kẽm ổn định hơn ở giai đoạn ướt và có giá trị từ 5 ÷ 10 mil/năm (hay 0,127 ÷ 0,254 mm/năm).

Như vậy, tốc độ hòa tan kẽm trong dung dịch NaCl 5% ở giai đoạn ướt lớn hơn rất nhiều giai đoạn khô (khoảng từ 4 đến 7 lần).

Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu từ [8], khi mức ẩm tăng thì tốc độ ăn mòn cũng lớn hơn. Từ đó có thể nói rằng, chế độ ngập nước có ảnh hưởng nhiều đến tốc độ tự hòa tan của lớp kẽm phun.



a. Giai đoạn ướt

b. Giai đoạn khô

Hình 6. Tốc độ tự hòa tan của lớp kẽm ngập chu kỳ trong dung dịch NaCl 5%

4. Kết luận

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu trên đây, có thể rút ra một số kết luận như sau:

- Chế tạo được lớp kẽm phun trên bê tông có lực bám dính tối ưu ứng với các thông số công nghệ phun: P = 4 atm, L = 20 cm, U = 16 V;
- Lớp kẽm phun trên bê tông có độ phân cực anốt nhỏ, điện thế khá ổn định theo thời gian, có thể dùng làm anốt (anốt phụ hoặc anốt hy sinh) trong hệ bảo vệ catốt cho cốt thép trong bê tông vùng ngập nước chu kỳ;
- Tốc độ tự hòa tan của lớp kẽm phun trên bê tông ở giai đoạn ướt của chu kỳ có giá trị lớn hơn khoảng từ 4 đến 7 lần so với ở giai đoạn khô.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. BÙI THỊ THANH HUYỀN. Nghiên cứu tính chất điện hóa và cấu trúc của lớp kẽm phun dùng làm anốt trong hệ bảo vệ điện hóa để chống ăn mòn cho cốt thép trong bê tông. *Luận văn thạc sỹ kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 2007.*
2. Alan M. Stoneman. "Use of sprayed zinc over concrete to protect reinforcing bar". *14th International Corrosion Congress (ICC), 1999.*
3. Bernard S. Covino, Jr., Stephen D. Cramer, Sophie J. Bullard, Gordon R. Holcomb, James H. Russell and W. Keith Collins, H. Martin Laylor, Curtis B. Cryer. Performance of Zinc Anodes for cathodic Protection of Reinforced Concrete Bridges. *Final Report, SPR 364, 2002.*
4. R. Brousseau, M. Arnott and B. Baldock, "Laboratory Performance of Zinc Anodes for Impressed Current Cathodic Protection of Reinforced Concrete". *Corrosion Engineering, Vol 51(8), pp. 639-644, 1995.*
5. NGUYỄN MINH TUYẾN. Quy hoạch thực nghiệm. *NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2005.*
6. Tiêu chuẩn Việt Nam 6024-1995. Protector kẽm, yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.
9. TRƯỜNG NGỌC LIÊN. Ăn mòn và bảo vệ kim loại. *NXB KHK, Hà Nội, 2004.*
10. K. Videm. Corrosion and electrochemistry of zinc in alkaline solution and in cement mortar. *European Federation of Corrosion Publications (38), pp. 10-25, 2007.*