

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Thị Thu Hương

**PHÂN TÍCH ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG Zn ĐẾN KHẢ
NĂNG CHỐNG HÀ VÀ CHỐNG ĂN MÒN TRÊN NỀN THÉP
CỦA LỚP PHỦ ETHYL SILICATE**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Khánh Hòa- 2025

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Thị Thu Hương

**PHÂN TÍCH ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG Zn ĐẾN KHẢ
NĂNG CHỐNG HÀ VÀ CHỐNG ĂN MÒN TRÊN NỀN THÉP
CỦA LỚP PHỦ ETHYL SILICATE**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa Phân Tích

Mã số: 8 44 01 18

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC :

1. PGS.TS. Phạm Đức Thịnh

Khánh Hòa – 2025

LỜI CAM ĐOAN

*Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn “**Phân tích ảnh hưởng của hàm lượng Zn đến khả năng chống hà và chống ăn mòn trên nền thép của lớp phủ Ethyl Silicate**” là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.*

Người hướng dẫn khoa học



PGS. TS. Phạm Đức Thịnh

Học viên



Nguyễn Thị Thu Hương

LỜI CẢM ƠN

Trong quá trình thực hiện luận văn này, tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc đến người hướng dẫn của tôi: PGS.TS. Phạm Đức Thịnh và ThS. Nguyễn Hoàng đã đồng hành, hướng dẫn tôi rất nhiều. Xin cảm ơn đến các anh, chị Phòng Nghiên cứu ăn mòn và Công nghệ điện hóa, Viện Nghiên cứu và Ứng dụng công nghệ Nha Trang (nay là Viện Hải dương học); Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga chi nhánh ven biển đã tạo điều kiện cho tôi thực hành thí nghiệm trong suốt quá trình thực hiện luận văn.

Nghiên cứu này nhận được sự tài trợ kinh phí từ đề tài: Nghiên cứu chế tạo lớp phủ ethyl silicate biến tính bằng APTES có đặc tính chống hà tích hợp khả năng chống ăn mòn trên nền thép” (Mã số: VAST07.03/24-25).

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến Ban Lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ, Ban chủ nhiệm Khoa Hóa học, Phòng Đào tạo, các Phòng chức năng, các thầy cô, và các anh, chị chuyên viên của Học viện Khoa học và Công nghệ đã giúp đỡ tôi nhiệt tình trong suốt quá trình học tập và thực hiện đề tài luận văn.

Cuối cùng, tôi xin cảm ơn gia đình, bạn bè đã đồng hành và hỗ trợ tôi trong quá trình học tập để tôi có thể hoàn thành tốt luận văn.

Tôi xin chân thành cảm ơn!

Khánh Hòa, ngày 20 tháng 09 năm 2025

Học viên



Nguyễn Thị Thu Hương

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN

LỜI CẢM ƠN

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ CÁI VIẾT TẮT

DANH MỤC HÌNH

DANH MỤC BẢNG

MỞ ĐẦU1

1. Lý do chọn đề tài..... 1

2. Mục đích nghiên cứu.....2

3. Nội dung nghiên cứu.....2

4. Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài2

5. Những đóng góp của luận văn2

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU.....3

1.1 TỔNG QUAN VỀ ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ VẬT LIỆU TRONG MÔI TRƯỜNG BIỂN.....3

1.1.1 Đặc điểm ăn mòn và các yếu tố ảnh hưởng3

1.1.2 Phương pháp bảo vệ bằng lớp phủ giàu kẽm3

1.2 TỔNG QUAN VỀ BẨM BẢN SINH HỌC VÀ CÁC GIẢI PHÁP CHỐNG HÀ....3

1.2.1 Tác động của bám bản sinh học (Biofouling)3

1.2.2 Các phương pháp chống hà hóa học4

1.2.3 Xu hướng phát triển lớp phủ tích hợp (Integrated Coatings):.....4

1.3 LỚP PHỦ TÍCH HỢP KHẢ NĂNG CHỐNG HÀ VÀ CHỐNG ĂN MÒN5

1.4 LỚP PHỦ TÍCH HỢP TRÊN NỀN CHẤT TẠO MÀNG ETHYL SILICATE SỬ DỤNG ZN VÀ CU.....6

1.4.1 Cơ chế bảo vệ của lớp phủ Ethyl Silicate giàu kẽm.....6

1.4.2 Mối quan hệ và mâu thuẫn giữa yêu cầu chống ăn mòn và chống hà trong lớp phủ tích hợp.....7

1.5 TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU LIÊN QUAN ĐẾN LỚP PHỦ TÍCH HỢP7

1.5.1 Tình hình nghiên cứu ngoài nước	7
1.5.2 Tình hình nghiên cứu trong nước.....	10
1.6 CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TÍNH CHẤT ĐẶC TRƯNG CỦA LỚP PHỦ TÍCH HỢP	11
1.6.1 Phương pháp phân tích hình thái, thành phần và cấu trúc lớp phủ.....	11
1.6.1.1 Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét.....	11
1.6.1.2 Phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD).....	11
1.6.2 Phân tích khả năng kháng khuẩn của chất diệt khuẩn Cu trong lớp phủ	12
1.6.3 Phân tích tốc độ giải phóng chất diệt khuẩn Cu ra khỏi lớp phủ	12
1.6.3.1 Phân tích bằng phương pháp trắc quang	12
1.6.3.2 Phân tích bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử AAS.....	13
1.6.4 Phân tích độ bền ăn mòn bằng phương pháp điện hóa	13
1.6.4.1 Phương pháp đo thế ăn mòn Ecorr theo thời gian.....	13
1.6.4.2 Phương pháp phân cực thế động (PDP).....	14
1.6.4.3 Phương pháp tổng trở điện hóa (EIS).	14
1.6.5 Phương pháp phân tích độ bền ăn mòn bằng gia tốc trong tủ mù muối	15
1.6.6 Phương pháp phân tích các đặc tính vật lý và cơ học của lớp phủ	15
1.6.6.1 Phân tích độ thấm ướt của bề mặt được đo bằng góc tiếp xúc	15
1.6.6.2 Phân tích độ bám dính của lớp phủ bằng phương pháp bong bật	16
1.6.6.3 Phân tích độ dày của lớp phủ	17
1.6.6.4 Phân tích độ bền va đập	17
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	18
2.1 ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU	18
2.2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	18
2.2.1 Chế tạo vật liệu.....	18
2.2.2 Tích hợp pigment:	18
2.2.3 Phương pháp đánh giá hiệu năng	18
2.3 THỰC NGHIỆM.....	19
2.3.1 Hóa chất và vật liệu.....	19

2.3.2 Chế tạo dung dịch tạo màng và lớp phủ.....	19
2.3.3 Các phương pháp phân tích và đánh giá	20
2.3.3.1 Phân tích cấu trúc và hình thái lớp phủ.....	20
2.3.3.2 Đánh giá tính chất cơ lý	21
2.3.3.3 Đánh giá khả năng chống ăn mòn điện hóa	21
2.3.3.4 Phân tích khả năng kháng khuẩn.....	22
2.3.3.5 Đánh giá tốc độ giải phóng ion kim loại.....	22
2.3.3.6 Thử nghiệm hiện trường	23
2.3.3.7 Xử lý số liệu	23
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	24
3.1 ĐẶC TÍNH CỦA LỚP PHỦ TÍCH HỢP	24
3.1.1 Độ bám dính, độ bền va đập, góc tiếp xúc với nước.....	24
3.1.2 Phân tích mẫu qua nhiễu xạ tia X (XRD)	26
3.1.3 Phân tích mẫu qua kính hiển vi điện tử quét (SEM).....	29
3.1.4 Phân tích mẫu qua phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)	30
3.2 Đánh Giá TỐC ĐỘ ĂN MÒN CỦA LỚP PHỦ	32
3.3 ĐÁNH GIÁ PHỔ TỔNG TRỞ ĐIỆN HÓA.....	36
3.4 ĐÁNH GIÁ TỐC ĐỘ GIẢI PHÓNG KIM LOẠI.....	39
3.4.1 Tốc độ giải phóng Zn	40
3.4.2 Tốc độ giải phóng Cu.....	44
3.5 KHẢ NĂNG KHÁNG KHUẨN.....	47
3.6 THỬ NGHIỆM HIỆN TRƯỜNG.....	49
3.7 TỔNG KẾT.....	53
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	57
1 KẾT LUẬN	57
2 KIẾN NGHỊ	57
TÀI LIỆU THAM KHẢO	59

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ CÁI VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AAS	Atomic Absorption Spectrophotometry	Phổ hấp thụ nguyên tử
AHL	N-acyl Homoserine Lactone	N-acyl homoserine lactone
CDPs	Controlled Depletion Systems	Hệ thống cạn kiệt có kiểm soát
DLC	Diamond-Like Carbon	Carbon dạng kim cương
EPS	Extracellular Polymeric Substances	Polyme ngoại bào
FR	Fouling Resistance	Khả năng chống bám bẩn
FRW	Fouling Resistance with Water	Khả năng chống bám bẩn trong nước
GLC	Graphite-Like Carbon	Carbon dạng graphite
HClO	Hypochlorous Acid	Axit hypochlorous
IAACs	Integrated Antifouling and Anticorrosion Coatings	Lớp phủ chống bám bẩn và chống ăn mòn tích hợp
ICDD	International Centre for Diffraction Data	Trung tâm Dữ liệu Nhiễu xạ Quốc tế
IMO	International Maritime Organization	Tổ chức Hàng hải Quốc tế
MIC	Microbiologically Influenced Corrosion	Ăn mòn vi sinh vật
MOB	Manganese-Oxidizing Bacteria	Vi khuẩn oxy hóa mangan
PDMSE	Polydimethylsiloxane	Polydimethylsiloxane
PTFE	Polytetrafluoroethylene	Polytetrafluoroethylene
PVC	Pigment Volume Concentration	Nồng độ thể tích pigment
SEM	Scanning Electron Microscopy	Hiển vi điện tử quét
SFE	Surface Free Energy	Năng lượng tự do bề mặt
SOB	Sulfur-Oxidizing Bacteria	Vi khuẩn oxy hóa lưu huỳnh
SPCs	Self-Polishing Copolymers	Đồng trùng hợp tự đánh bóng
SRB	Sulphate-Reducing Bacteria	Vi khuẩn khử sulfat
TBTO	Tributyl Tin Oxide	Oxit Tributyl thiếc
TBT	Tributyl Tin	Tributyl thiếc
TBT-SPC	Tributyltin Self-Polishing Copolymer	Đồng trùng hợp tự đánh bóng Tributyltin
TEM	Transmission Electron Microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua
XRD	X-ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X
WCA	Water Contact Angle	Góc tiếp xúc với nước.

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1 Sơ đồ minh họa thiết kế của lớp phủ tích hợp dựa trên PANI	8
Hình 1.2 Cơ chế kháng khuẩn của Cu, hệ thống phun xạ magnetron và hiệu quả bảo vệ của một số lớp phủ composite	8
Hình 1.3 Đánh giá hoạt tính kháng khuẩn và khả năng bảo vệ của lớp phủ sol-gel chứa nội bào tử	10
Hình 1.4 Dải làm việc của các loại hiển vi điện tử và quang học	11
Hình 1.5 Biểu diễn hình học các phân tử phức	15
Bảng 2.1 Thành phần và phần trăm khối lượng của các pigment trong lớp phủ tích hợp	19
Hình 3.1 Độ bám dính, độ bền va đập (a) và góc tiếp xúc với nước (WCA) (b) của các lớp phủ tích hợp	24
Hình 3.2 Giảm độ nhiễu xạ tia X của các lớp phủ	27
Hình 3.3 Ảnh SEM của pigment Zn cầu (a), Cu ₂ O (b), mẫu Z50 (c) và mẫu Z30C (d).	29
Hình 3.4 Phổ FTIR của pigment Zn và lớp phủ Z50 và Z30C	30
Hình 3.5 Đồ thị đường cong phân cực của các lớp phủ tích hợp có các hàm lượng Zn khác nhau sau 15 ngày tiếp xúc với NaCl 3,5 wt%	32
Hình 3.6 Đồ thị Nyquist (a) và Bode (b) và (c) của các lớp phủ tích hợp sau 30 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5 wt%	37
Hình 3.7 Tốc độ giải phóng Zn (a) và Cu (b) của các lớp phủ tích hợp trong 30 ngày ngâm trong nước biển trong phòng thí nghiệm	40
Hình 3.8 Mật độ tế bào vi khuẩn <i>E.coli</i> còn sống sau khi tương tác với các mẫu sơn tích hợp với các hàm lượng Zn khác nhau	47
Hình 3.9 Bề mặt của các lớp phủ tích hợp có hàm lượng Zn khác nhau khi thử nghiệm hiện trường trong nước biển sau 4,5 tháng.	49

DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1 Thành phần và phần trăm khối lượng của các pigment trong lớp phủ tích hợp.....	19
Bảng 3.1 Dữ liệu thu được từ đường cong phân cực của các lớp phủ tích hợp sau 15 ngày ngâm trong NaCl 3,5 wt%.....	33

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Trong môi trường biển, ăn mòn điện hóa và ô nhiễm sinh học đều gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến cơ sở hạ tầng và thiết bị kim loại, tạo nên một thách thức toàn cầu đối với sự phát triển bền vững và bảo vệ các công trình biển. Do đó, các nghiên cứu hiện nay tập trung vào việc ngăn chặn quá trình ăn mòn điện hóa do các tác nhân hóa học phổ biến trong môi trường biển như H^+ , Cl^- và O_2 , đồng thời kiểm soát sự hình thành các cặn sinh học do vi khuẩn và sinh vật biển bám dính, phát triển trên bề mặt vật liệu. Đáng chú ý, sự bám bẩn sinh học còn có khả năng thúc đẩy quá trình ăn mòn thông qua việc làm biến đổi cục bộ nồng độ ion, hàm lượng oxy và độ pH, từ đó gây ra phân hủy sinh học lớp phủ, tăng độ dẫn điện của dung dịch và thúc đẩy các phản ứng hóa học/điện hóa trên bề mặt kim loại.

Cùng với sự phát triển mạnh mẽ của ngành công nghiệp hàng hải, hiện tượng bám bẩn sinh học kết hợp với ăn mòn đã trở thành một vấn đề cấp thiết cần giải quyết. Thông thường, một hệ thống sơn chống hà bao gồm từ 3 đến 4 lớp, trong đó có 1–2 lớp sơn lót (chống ăn mòn), một lớp sơn trung gian để liên kết, và lớp sơn phủ ngoài cùng đóng vai trò chính trong việc chống bám bẩn sinh học. Để khắc phục hạn chế của các lớp phủ đơn lẻ, lớp phủ tích hợp khả năng chống hà và chống ăn mòn (IAACs) trên nền Ethyl silicate đang là hướng đi tiềm năng. Tuy nhiên, thách thức lớn nhất của hệ vật liệu này nằm ở sự cân bằng giữa hai cơ chế bảo vệ. Lớp phủ Ethyl silicate chứa kẽm (Zn) bảo vệ thép thông qua cơ chế điện hóa (Zn đóng vai trò anode hy sinh) và cơ chế rào cản (sản phẩm ăn mòn của Zn lấp đầy lỗ xốp). Để Zn hoạt động hiệu quả theo cơ chế điện hóa, màng sơn cần duy trì độ xốp nhất định để dung dịch điện ly có thể xâm nhập và thiết lập mạch điện.

Ngược lại, đối với khả năng chống hà sử dụng chất diệt khuẩn đồng (Cu_2O), độ xốp của màng sơn lại là yếu tố quyết định tốc độ giải phóng ion. Tốc độ này cần đủ nhanh để duy trì nồng độ gây ức chế vi sinh vật, nhưng phải đủ chậm và được kiểm soát để kéo dài tuổi thọ lớp phủ. Do đó, tồn tại một mâu thuẫn nội tại: việc gia tăng hàm lượng Zn có thể thay đổi cấu trúc và độ xốp của màng nền silicate, từ đó tác động trực tiếp – tích cực hoặc tiêu cực – đến động học giải phóng Cu_2O .

Mặc dù việc sử dụng Zn và Cu không mới, nhưng tính mới và khoảng trống nghiên cứu hiện nay nằm ở việc định lượng và xác định "điểm cân bằng" tối ưu của hàm lượng Zn trong ma trận Ethyl silicate. Nghiên cứu này tập trung vào việc thay đổi hàm lượng Zn trong khi giữ cố định hàm lượng Cu_2O nhằm cô lập và đánh giá

chính xác vai trò điều tiết của Zn đối với cả hai đặc tính chống ăn mòn và động học giải phóng chất chống hà.

2. Mục đích nghiên cứu

Xác định được hàm lượng Zn tối ưu trong ma trận ethyl silicate nhằm đạt được sự cân bằng hiệu quả giữa khả năng chống ăn mòn điện hóa và tính năng chống hà (thông qua kiểm soát tốc độ giải phóng ion đồng) trên nền thép.

3. Nội dung nghiên cứu

Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Zn dạng hình cầu đến khả năng chống hà và chống ăn mòn của lớp phủ tích hợp. Từ đó lựa chọn được hàm lượng Zn cầu thích hợp.

Phân tích đánh giá hiệu quả bảo vệ của các mẫu sơn chế tạo nhằm đưa ra hàm lượng thích hợp.

4. Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài

Về cơ sở khoa học, đề tài dựa trên cơ chế bảo vệ anode hy sinh của Zn, trong đó Zn bị oxy hóa trước thép, giúp làm giảm tốc độ hòa tan của sắt trong môi trường điện ly. Đồng thời, nền ethyl silicate hình thành mạng silicat có độ bền cao, tạo liên kết tốt với nền thép và các hạt kẽm. Bên cạnh đó, Cu_2O đóng vai trò là chất diệt khuẩn – chống hà, với khả năng giải phóng ion $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ức chế sự phát triển của vi sinh vật và sinh vật biển bám dính. Mối quan hệ giữa hàm lượng Zn – cấu trúc màng – độ xốp – động học giải phóng Cu_2O là cơ sở khoa học trọng tâm của đề tài.

Về tính thực tiễn, Việt Nam là quốc gia có đường bờ biển dài, điều kiện khí hậu nhiệt đới nóng ẩm và độ mặn cao, làm tốc độ ăn mòn kim loại diễn ra rất nhanh. Việc nghiên cứu và tối ưu hóa hệ lớp phủ tích hợp chống ăn mòn – chống hà có ý nghĩa thiết thực trong việc nâng cao tuổi thọ công trình biển, phương tiện đường thủy, thiết bị nuôi trồng thủy sản và giảm chi phí bảo trì, sửa chữa.

5. Những đóng góp của luận văn

- Làm rõ ảnh hưởng của hàm lượng Zn dạng cầu trong nền ethyl silicate đến đồng thời hai chức năng chống ăn mòn và chống hà.

- Xác định hàm lượng Zn tối ưu đảm bảo sự cân bằng giữa hiệu quả bảo vệ điện hóa và động học giải phóng Cu_2O .

- Bổ sung cơ sở dữ liệu thực nghiệm về mối quan hệ giữa Zn – Cu_2O – ethyl silicate trong hệ lớp phủ tích hợp.

- Góp phần định hướng ứng dụng thực tế hệ lớp phủ tích hợp trong điều kiện môi trường biển Việt Nam.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1 TỔNG QUAN VỀ ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ VẬT LIỆU TRONG MÔI TRƯỜNG BIỂN

1.1.1 Đặc điểm ăn mòn và các yếu tố ảnh hưởng

Môi trường biển là một trong những môi trường ăn mòn tự nhiên khắc nghiệt nhất đối với các kết cấu kim loại. Quá trình ăn mòn trong môi trường này chủ yếu diễn ra theo cơ chế điện hóa, chịu tác động mạnh mẽ bởi các yếu tố như độ mặn (độ dẫn điện cao), nồng độ oxy hòa tan, pH và chế độ thủy động lực học. Trong đó, ion clorua (Cl^-) đóng vai trò là tác nhân phá hủy mạnh màng thụ động, thúc đẩy các dạng ăn mòn cục bộ như ăn mòn rỗ và ăn mòn kẽ hở. Bên cạnh ăn mòn điện hóa thuần túy, sự hiện diện của vi sinh vật trong nước biển dẫn đến hiện tượng ăn mòn do vi sinh vật (Microbiologically Influenced Corrosion - MIC). Các vi sinh vật, đặc biệt là vi khuẩn khử sulfat (SRB), có khả năng hình thành màng sinh học (biofilm) trên bề mặt kim loại, tạo ra môi trường kỵ khí cục bộ và sản sinh các hợp chất ăn mòn như H_2S , làm gia tăng tốc độ phân hủy vật liệu ngay cả trong điều kiện được xem là ít ăn mòn [1].

1.1.2 Phương pháp bảo vệ bằng lớp phủ giàu kẽm

Để ngăn chặn quá trình ăn mòn, việc sử dụng các lớp phủ bảo vệ là giải pháp phổ biến và hiệu quả nhất. Trong đó, lớp phủ giàu kẽm (Zinc-rich coatings) trên nền chất tạo màng vô cơ (như ethyl silicate) được đánh giá cao nhờ cơ chế bảo vệ kép:

Cơ chế rào cản vật lý: Lớp phủ đóng vai trò ngăn cách bề mặt thép với môi trường xâm thực. Trong quá trình hoạt động, các sản phẩm ăn mòn của kẽm (như $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnCO_3) sẽ điền đầy các lỗ xốp của màng sơn, làm tăng tính khít kín và hạn chế sự thẩm thấu của nước và ion Cl^- .

Cơ chế bảo vệ điện hóa (Cathodic protection): Khi lớp phủ bị tổn hại cơ học làm lộ nền thép, các hạt kẽm sẽ đóng vai trò là anode hy sinh, bị oxy hóa ưu tiên để bảo vệ nền thép (cathode) dựa trên sự chênh lệch thế điện cực chuẩn ($E^\circ_{\text{Zn}} = -0.76 \text{ V}$ so với $E^\circ_{\text{Fe}} = -0.44 \text{ V}$). Hiệu quả của cơ chế này phụ thuộc lớn vào hàm lượng kẽm trong lớp phủ để đảm bảo sự tiếp xúc điện giữa các hạt kẽm với nhau và với nền thép [2].

1.2 TỔNG QUAN VỀ BẨM BẮN SINH HỌC VÀ CÁC GIẢI PHÁP CHỐNG HÀ

1.2.1 Tác động của bám bẩn sinh học (Biofouling)

Bám bẩn sinh học là sự tích tụ không mong muốn của các vi sinh vật, thực vật và động vật biển trên bề mặt nhân tạo. Quá trình này diễn ra qua các giai đoạn nối tiếp:

- Giai đoạn đầu tiên là sự phát triển của màng vi khuẩn niêm mạc bao gồm vi khuẩn, tảo cát và động vật nguyên sinh (màng mỏng hoặc màng sinh học);
- Giai đoạn thứ hai là sự định cư và thay đổi các dạng sinh vật vĩ mô kèm theo và ấu trùng của chúng;
- Giai đoạn thứ ba là phát triển một cộng đồng bền vững, được thống trị bởi một loại sinh vật nhất định.

Sự phát triển của lớp bám bẩn sinh học gây ra những hậu quả nghiêm trọng: làm tăng độ nhám bề mặt và lực cản thủy động lực học, dẫn đến gia tăng tiêu hao nhiên liệu tàu biển lên tới 40% [3], ; phá hủy lớp phủ bảo vệ, tạo điều kiện cho nước biển xâm nhập và thúc đẩy quá trình ăn mòn dưới lớp bám [4]:

1.2.2 Các phương pháp chống hà hóa học

Phương pháp chống hà phổ biến và hiệu quả nhất hiện nay vẫn dựa trên việc sử dụng các lớp phủ chứa chất diệt khuẩn (biocide).

Các hợp chất Organotin (TBT): Từng được sử dụng rộng rãi nhờ hiệu quả cao, nhưng đã bị cấm hoàn toàn theo Công ước AFS của Tổ chức Hàng hải Quốc tế (IMO) từ năm 2008 do độc tính bền vững đối với hệ sinh thái biển [5].

Lớp phủ chứa Đồng (Cu): Sau khi TBT bị cấm, các hợp chất của đồng, đặc biệt là Đồng(I) oxit (Cu_2O), trở thành chất diệt khuẩn chính thay thế [6]. Cơ chế hoạt động dựa trên sự hòa tan và giải phóng ion Cu^+ và Cu^{2+} từ lớp phủ vào lớp nước sát bề mặt, gây ức chế quá trình trao đổi chất của sinh vật bám.

Thách thức trong kiểm soát giải phóng: Để đạt hiệu quả chống hà, tốc độ giải phóng ion đồng (leaching rate) phải duy trì ở mức ổn định (thường $> 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{ngày}$). Điều này đòi hỏi cấu trúc màng sơn phải có độ xốp và khả năng thấm nước phù hợp để duy trì quá trình hòa tan liên tục của hạt Cu_2O .

1.2.3 Xu hướng phát triển lớp phủ tích hợp (Integrated Coatings):

Thay vì sử dụng hệ sơn nhiều lớp phức tạp (lớp lót chống ăn mòn riêng và lớp phủ chống hà riêng), xu hướng nghiên cứu hiện đại tập trung vào phát triển các lớp phủ tích hợp (Integrated Antifouling and Anticorrosion Coatings - IAACs). Lớp phủ này kết hợp đồng thời tác nhân chống ăn mòn (Zn) và chống hà (Cu_2O) trong cùng một ma trận.

Tuy nhiên, việc tích hợp này đặt ra thách thức về sự tương thích và tối ưu hóa cấu trúc: hàm lượng Zn cao giúp tăng khả năng bảo vệ điện hóa nhưng có thể làm giảm độ xốp cần thiết cho sự giải phóng Cu_2O ; ngược lại, độ xốp quá cao để

giải phóng Cu có thể làm giảm khả năng chần của lớp phủ đối với các tác nhân ăn mòn. Do đó, việc xác định "điểm cân bằng" về thành phần là vấn đề cốt lõi cần giải quyết [3].

1.3 LỚP PHỦ TÍCH HỢP KHẢ NĂNG CHỐNG HÀ VÀ CHỐNG ĂN MÒN

Gần đây, các kỹ thuật phủ bề mặt đã cho thấy nhiều hứa hẹn là giải pháp chiến lược kinh tế và hiệu quả để bảo vệ bề mặt dưới đáy biển khỏi quá trình tạo bám bẩn và ăn mòn sinh học. Tuy nhiên, các lớp phủ truyền thống thường có một chức năng duy nhất: chống hà hoặc chống ăn mòn.

Trong quá trình phát triển các lớp phủ chống hà (ví dụ, lớp phủ giải phóng chất bẩn, lớp phủ năng lượng bề mặt thấp, lớp phủ kháng protein và lớp phủ chống hà sinh học), mối quan tâm chính là tính năng chống hà của chúng; trong khi hiệu suất ăn mòn được bỏ qua. Tương tự, tính năng chống hà thường không được xem xét khi thiết kế lớp phủ chống ăn mòn. Hạn chế này dẫn đến nhu cầu phải sử dụng nhiều lớp phủ riêng biệt, đòi hỏi quy trình thi công phức tạp và dễ xảy ra sự cố trong liên kết giữa các lớp, từ đó làm giảm hiệu quả tổng thể và tăng chi phí bảo trì. Do đó, việc kết hợp các chức năng chống hà và chống ăn mòn vào một lớp phủ có một tương lai đầy hứa hẹn.

Ba nhóm phương pháp chống hà chính hiện đang được nghiên cứu và ứng dụng bao gồm: vật lý, sinh học và hóa học.

- Phương pháp chống hà vật lý: Là phương pháp đơn giản, dễ triển khai và mang lại hiệu quả tức thời. Tuy nhiên, trong thực tế, phương pháp này thường đòi hỏi nguồn nhân lực và tài chính lớn, đặc biệt đối với các bề mặt ngập nước diện rộng.

- Phương pháp chống hà sinh học: Dựa trên cơ chế can thiệp vào quá trình dẫn truyền tín hiệu thần kinh giữa các loài sinh vật biển, nhằm ức chế sự hấp phụ và phát triển của chúng. Mặc dù thân thiện với môi trường, nhưng phương pháp này phức tạp về công nghệ và chi phí cao, nên khó áp dụng rộng rãi.

- Chống hà hóa học: Là phương pháp phổ biến nhất hiện nay. Các sinh vật bám bẩn bị tiêu diệt nhờ độc tính của các hợp chất hóa học, thông qua hình thức bổ sung trực tiếp, điện phân hoặc lớp phủ hóa học. Trong đó, sử dụng lớp phủ chống hà hóa học là hướng đi hiệu quả và bền vững nhất. Phương pháp này không đòi hỏi nhiều nhân lực, có thể duy trì tác dụng lâu dài, và ngăn ngừa hiệu quả sự bám dính của cả vi sinh vật lẫn sinh vật vĩ mô.

1.4 LỚP PHỦ TÍCH HỢP TRÊN NỀN CHẤT TẠO MÀNG ETHYL SILICATE SỬ DỤNG ZN VÀ CU

Việc tăng khả năng tiếp xúc giữa các hạt kẽm và kim loại nền giúp hạn chế sự khuếch tán của chất điện phân vào lớp phủ, từ đó ngăn ngừa sự xâm nhập của nước biển và nâng cao độ bền chống ăn mòn [7].

Trong các loại chất tạo màng cho lớp phủ, sơn phủ hữu cơ thường có cơ chế bảo vệ chính là rào cản vật lý, giúp ngăn chặn sự xâm nhập của nước và ion gây ăn mòn. Trong đó, ethyl silicate là một chất tạo màng phổ biến, thường được sử dụng dưới dạng dung dịch trong dung môi hữu cơ [8], chất tạo màng này có thể phản ứng với các hạt kẽm trong lớp phủ, hình thành nên kẽm silicat bao quanh các hạt kẽm, đồng thời tạo liên kết hóa học với nền thép. Kết quả là màng sơn khô có độ bám dính cao và khả năng chịu mài mòn tốt.

Bên cạnh khả năng bảo vệ ăn mòn, đặc tính kháng khuẩn của Cu_2O khiến nó trở thành chất diệt khuẩn phổ biến trong sơn chống hà hiện nay. Sau khi Tổ chức Hàng hải Quốc tế (IMO) ban hành Công ước cấm sử dụng Tributyl tin (TBT) – có hiệu lực từ tháng 9/2008 – Cu_2O đã trở thành lựa chọn thay thế được ứng dụng rộng rãi [9].

Tuy nhiên, lớp phủ chứa hàm lượng Cu cao có thể gây ô nhiễm hệ sinh thái biển. Một yếu tố then chốt ảnh hưởng đến độc tính của Cu là tốc độ giải phóng Cu khỏi màng sơn, vốn phụ thuộc vào công thức sơn, tuổi thọ sơn, tình trạng sơn và chế độ vận hành của tàu. Vì vậy, nghiên cứu tốc độ giải phóng Cu trên nền ethyl silicate là cần thiết để xác định hàm lượng Cu phù hợp. Nền tạo màng có cơ chế nhả độc tố chậm giúp kéo dài thời gian bảo vệ, trong khi cơ chế nhả nhanh sẽ làm giảm hiệu quả lớp sơn và gia tăng tác động tiêu cực đến môi trường.

Việc tích hợp chất diệt khuẩn Cu vào trong lớp phủ sử dụng hỗn hợp pigment là Zn cầu có đặc tính chống ăn mòn cao là một hướng nghiên cứu mới và đầy triển vọng.

1.4.1 Cơ chế bảo vệ của lớp phủ Ethyl Silicate giàu kẽm

Lớp phủ Ethyl silicate chứa kẽm bảo vệ nền thép thông qua hai cơ chế đồng thời:

- Cơ chế bảo vệ điện hóa (Cathodic protection): Khi hàm lượng kẽm đủ lớn để tạo thành sự tiếp xúc điện giữa các hạt kẽm với nhau và với nền thép, kẽm đóng vai trò là anode hy sinh, bị oxy hóa ưu tiên để bảo vệ thép (cathode) khi có chất điện ly xâm nhập. Để cơ chế này hoạt động, lớp phủ cần duy trì độ xốp nhất định để dung dịch điện ly có thể thấm vào và thiết lập mạch điện hóa.

- Cơ chế rào cản (Barrier effect): Trong quá trình ăn mòn, các sản phẩm ăn mòn của kẽm (như kẽm hydroxit, kẽm cacbonat) không tan sẽ lắng đọng và lấp đầy các lỗ xốp trong ma trận silicate. Quá trình "tự hàn gắn" này làm giảm độ thấm của màng sơn, ngăn cản sự xâm nhập tiếp theo của nước và oxy tới bề mặt nền thép.

1.4.2 Mối quan hệ và mâu thuẫn giữa yêu cầu chống ăn mòn và chống hà trong lớp phủ tích hợp

Việc tích hợp khả năng chống hà vào lớp phủ giàu kẽm đặt ra một bài toán mâu thuẫn về cấu trúc vật liệu, cụ thể là độ xốp:

- Yêu cầu đối với chống hà: Để chất diệt khuẩn (Cu_2O) phát huy tác dụng, màng sơn cần có độ xốp và khả năng thấm nước đủ lớn để duy trì tốc độ giải phóng ion Cu ở mức ức chế được vi sinh vật ($>10 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{ngày}$).

- Yêu cầu đối với chống ăn mòn: Ngược lại, khả năng chống ăn mòn dài hạn yêu cầu lớp phủ phải hạn chế tối đa sự thấm nước và các tác nhân xâm thực (Cl^- , O_2). Mặc dù Zn cần nước để hoạt động hóa ban đầu, nhưng sự thấm nước quá mức sẽ làm tiêu hao nhanh chóng lượng Zn dự trữ và phá vỡ liên kết của màng sơn.

- Vai trò điều tiết của Zn: Do đó, việc tối ưu hóa hàm lượng Zn là yếu tố then chốt. Thay đổi hàm lượng Zn không chỉ ảnh hưởng đến khả năng bảo vệ điện hóa mà còn thay đổi trực tiếp cấu trúc lỗ xốp của màng ethyl silicate, từ đó quyết định động học giải phóng của chất diệt khuẩn Cu_2O .

1.5 TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU LIÊN QUAN ĐẾN LỚP PHỦ TÍCH HỢP

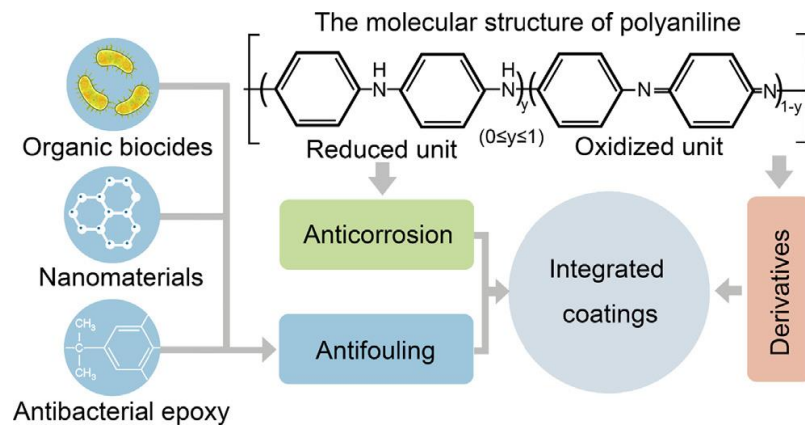
1.5.1 Tình hình nghiên cứu ngoài nước

Đối với lớp phủ tích hợp dựa trên polyaniline, với polyaniline (PANI) là một polyme dẫn điện bao gồm các đơn vị bị khử và oxy hóa (Hình 1.1), PANI được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng chống ăn mòn hàng hải nhờ các đặc tính điện hóa độc đáo và độ ổn định tuyệt vời. Gần đây, Cai và cộng sự. đã báo cáo phương pháp để tổng hợp polyaniline được thay thế bằng brom (Br-PANI) đã khử tạp chất cho các ứng dụng chống hà và chống ăn mòn [10]. Kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng brom trong lớp phủ là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến tính chất của lớp phủ. Tuy nhiên, một nhược điểm của phương pháp này là năng suất thấp, có thể là rào cản đối với việc áp dụng nó.

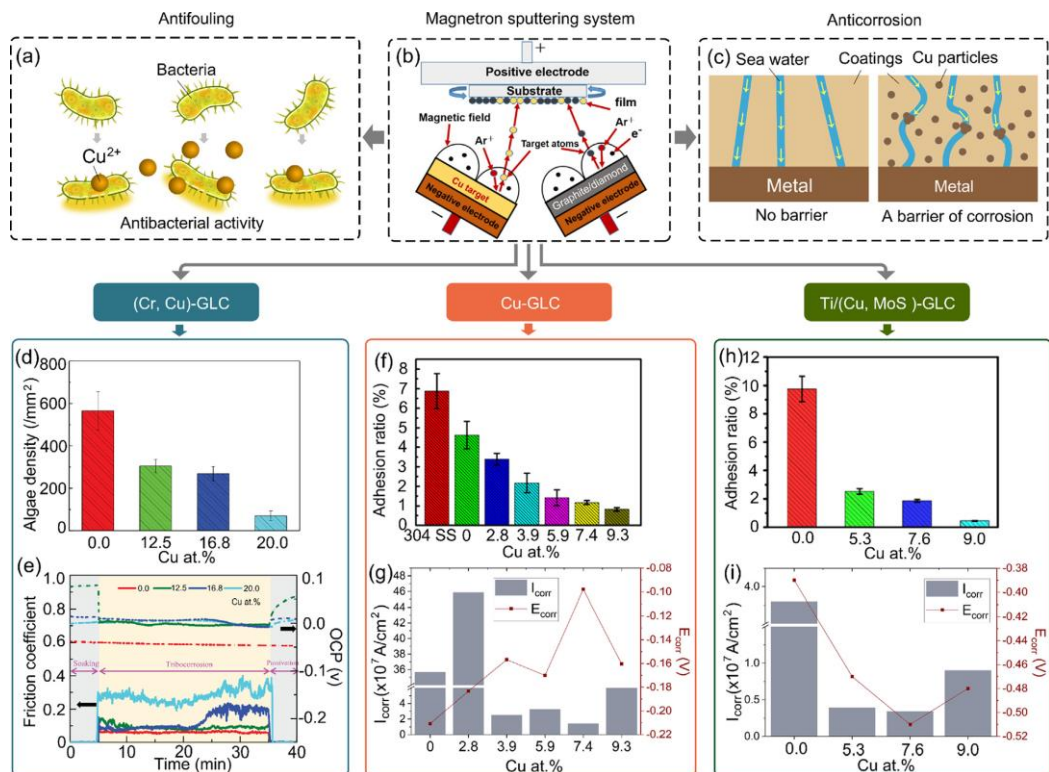
Tiếp theo là lớp phủ đồng/carbon vô định hình có thể được chia thành lớp phủ carbon giống than chì (graphite-like carbon - GLC) và lớp phủ carbon giống kim cương (diamond-like carbon - DLC), tùy thuộc vào hàm lượng của liên kết sp^2 và sp^3 trong carbon vô định hình. Nhờ có hệ số ma sát thấp, tính trơ hóa học, tương

thích sinh học và khả năng chống ăn mòn cao, GLC và DLC đang được nghiên cứu cho các ứng dụng hàng hải.

Đặc biệt, việc pha tạp đồng (Cu) vào GLC hoặc DLC có thể tăng cường tính năng chống hà nhờ hoạt tính kháng khuẩn của Cu [11, 12] (Hình 1.2a), Các lớp phủ này có thể được chế tạo thông qua hệ thống phun xạ magnetron (Hình 1.2b), tạo ra bề mặt phủ mịn và dày đặc. Ngoài ra, các hạt Cu đóng vai trò như rào cản khuếch tán trong quá trình ăn mòn (Hình 1.2c), đồng thời góp phần nâng cao khả năng bảo vệ ăn mòn và chống bám sinh học của lớp phủ.



Hình 1.1 Sơ đồ minh họa thiết kế của lớp phủ tích hợp dựa trên PANI [10]

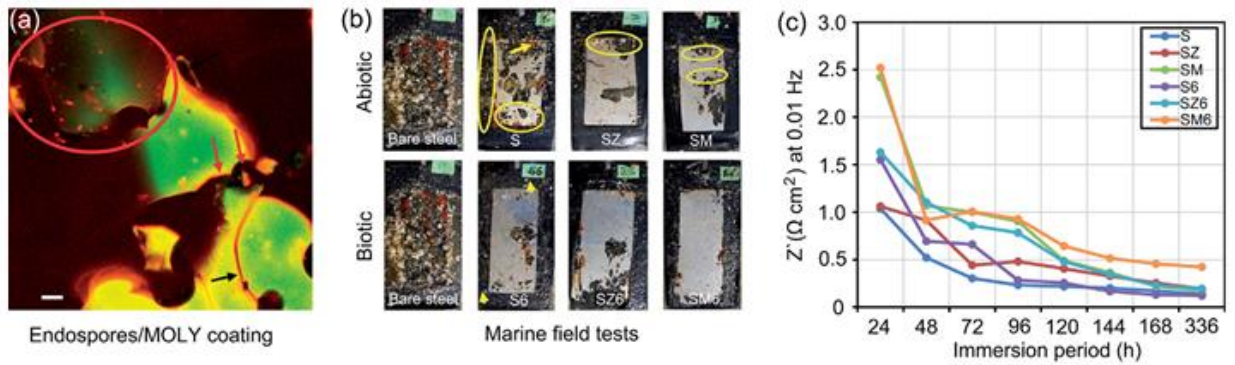


Hình 1.2 Cơ chế kháng khuẩn của Cu, hệ thống phun xạ magnetron và hiệu quả bảo vệ của một số lớp phủ composite [11, 12]

Gần đây, Sui và cộng sự. đã khảo sát các lớp phủ (Cu, Cr) -GLC về tiềm năng của chúng trong các ứng dụng chống hà và chống ăn mòn hàng hải [13]. Trong hệ này, Cr đóng vai trò tăng cường khả năng chống ăn mòn, trong khi Cu giúp cải thiện hiệu quả chống hà (Hình 1.2d). Tuy nhiên, khi hàm lượng Cu tăng, tính chất tribocorrosion (ăn mòn do ma sát) có xu hướng giảm do độ nhám tăng và độ cứng bề mặt giảm (Hình 1.2e) [13]. hang và cộng sự cũng ghi nhận hiệu quả chống rỉ cao hơn trong lớp phủ Cu/GLC [14] và lớp phủ Ti / (Cu, MoS₂) -DLC [15] khi hàm lượng Cu được điều chỉnh tăng lên (Hình 1.2f và 1.2h). Dù vậy, một số hạn chế kỹ thuật, như khó triển khai trên quy mô lớn hoặc tại hiện trường, có thể cản trở khả năng ứng dụng rộng rãi.

Một hướng nghiên cứu khác là lớp phủ polyme lưỡng tính, được phân loại dựa trên khả năng thấm ướt bề mặt thành các dạng: ưa nước, kỵ nước và lưỡng tính [16]. Do sự hiện diện của các nhóm ưa nước và các nhóm kỵ nước, lớp phủ lưỡng tính kết hợp các ưu điểm của lớp phủ ưa nước và kỵ nước [17]. Zhu và cộng sự. đã phát triển các polyme lưỡng tính polyacrylate được silan hóa [18] và nhận thấy tính năng chống hà và chống ăn mòn cải thiện khi tăng hàm lượng nhóm flo hóa [18]. Góc tiếp xúc với nước (water contact angle - WCA) của các lớp phủ thay đổi từ 85,4 đến 116,3 với sự gia tăng hàm lượng flo và năng lượng tự do trên bề mặt (surface free energy - SFE) cho thấy xu hướng giảm. Tuy nhiên, mối quan hệ trực tiếp giữa hiệu quả chống hà và hàm lượng flo vẫn chưa được xác định rõ ràng.

Lớp phủ sol – gel có chứa nội bào tử cũng được nghiên cứu làm lớp phủ tích hợp chống hà và chống ăn mòn. Lớp phủ sol-gel lai hữu cơ-vô cơ là những lựa chọn thay thế đầy hứa hẹn cho các lớp phủ truyền thống và các chất phủ độc hại [19]. Chúng thể hiện khả năng tương thích và hiệu suất rào cản tốt và có thể được sửa đổi thêm để cải thiện tính ổn định hóa học, độ bền bám dính và tính kỵ nước của chúng [20]. Ngoài ra, sự hiện diện của các lỗ xốp trong ma trận sol-gel có thể hoạt động như một túi để bao bọc các tế bào, nội bào vi khuẩn và chất ức chế ăn mòn, tăng cường các đặc tính chống hà và chống ăn mòn của chúng.



Hình 1.3 Đánh giá hoạt tính kháng khuẩn và khả năng bảo vệ của lớp phủ sol-gel chứa nội bào tử [18]

1.5.2 Tình hình nghiên cứu trong nước

Các kết quả công bố trong nước về lĩnh vực lớp phủ chống hà đã được một số tác giả công bố, như sử dụng copolyme chứa trialkylsilyl acrylat hay trialkylsilyl metacrylat làm chất tạo màng [21], sử dụng sét hữu cơ [22]. Đối với lớp phủ chống ăn mòn, các công bố gần đây như hệ lớp phủ bao gồm 3 lớp trên cơ sở lớp sơn lót chống ăn mòn epoxy chứa graphene, lớp keo trám MS polymer và tấm lót đường ống polyester gia cường sợi thủy tinh [23], lớp sơn phủ có chứa polyaniline/SiO₂ [24], biến tính ống nano titanium dioxide (TNTs) bằng 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) trên màng epoxy [25]. Có thể thấy, các nghiên cứu về lớp phủ chống hà còn khá hạn chế, đặc biệt lớp phủ tích hợp giữa khả năng chống hà và chống ăn mòn trong một lớp phủ thì hầu như chưa được công bố.

Gần đây, hướng nghiên cứu về lớp phủ tích hợp trên nền ethyl silicate đã đạt được những bước tiến đáng kể tại Việt Nam, đặc biệt là các nghiên cứu của nhóm tác giả Nguyễn Hoàng và cộng sự tại Viện Nghiên cứu và Ứng dụng Công nghệ Nha Trang (Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam). Các tác giả đã công bố chuỗi công trình nghiên cứu về việc sử dụng bột kẽm (Zn) hình cầu kết hợp với các loại pigment khác như vảy hợp kim ZnAl hoặc Cu₂O để nâng cao hiệu quả bảo vệ.

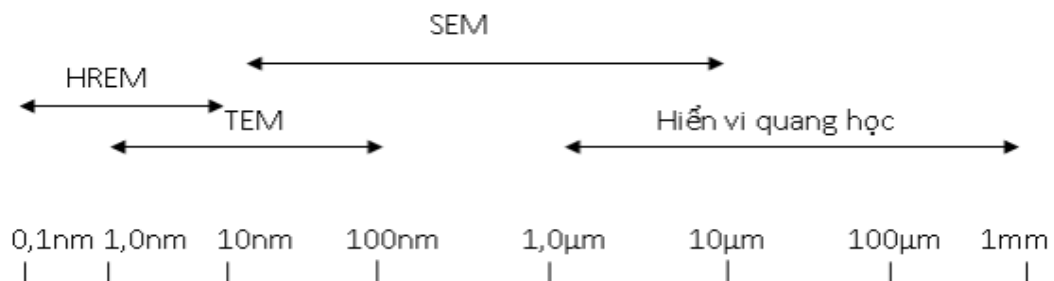
Cụ thể, các nghiên cứu năm 2022 và 2024 của nhóm tác giả này đã chỉ ra hiệu quả của việc kết hợp lớp chuyển hóa Zn với lớp phủ silicate giàu kẽm, đồng thời đi sâu phân tích ảnh hưởng của hàm lượng Zn cầu trong lớp phủ ethyl silicate tích hợp Cu₂O/ZnAl. Kết quả cho thấy việc tối ưu hóa tỷ lệ Zn là yếu tố then chốt để cân bằng giữa khả năng chống ăn mòn và chống hà trong môi trường biển thực tế. Những kết quả này là tiền đề quan trọng, tuy nhiên việc định lượng chi tiết mối quan hệ cạnh tranh giữa cơ chế giải phóng ion Cu và độ xốp của màng sơn dưới tác động của hàm lượng Zn mà không có ZnAl vảy vẫn cần được làm sáng tỏ thêm, đây chính là khoảng trống mà luận văn này tập trung giải quyết.

1.6 CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TÍNH CHẤT ĐẶC TRƯNG CỦA LỚP PHỦ TÍCH HỢP

1.6.1 Phương pháp phân tích hình thái, thành phần và cấu trúc lớp phủ

1.6.1.1 Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét

Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) giúp quan sát ảnh chụp bề mặt các đối tượng cực nhỏ để đánh giá cấu trúc nhờ độ phóng đại đến hàng chục vạn lần. Nguyên tắc của phương pháp hiển vi điện tử quét là dùng chùm điện tử quét lên bề mặt mẫu vật và thu lại chùm tia phản xạ. Qua việc xử lý chùm tia phản xạ này, có thể thu được những thông tin về hình ảnh bề mặt mẫu để tạo ảnh của mẫu nghiên cứu. Căn cứ vào độ phân giải của kính hiển vi điện tử có thể phân loại theo hình 1.4.



Hình 1.4 Dải làm việc của các loại hiển vi điện tử và quang học

Cơ sở của phương pháp: trong kính hiển vi điện tử mẫu bị bắn phá bởi chùm tia điện tử có độ hội tụ cao. Nếu mẫu đủ mỏng ($< 200\text{nm}$) chùm tia sẽ xuyên qua mẫu, sự thay đổi của chùm tia khi qua mẫu sẽ cho những thông tin về các khuyết tật, thành phần pha của mẫu, đó là kỹ thuật hiển vi điện tử xuyên qua (TEM). Khi mẫu dày hơn thì sau khi tương tác với bề mặt tia điện tử thứ cấp sẽ đi theo hướng khác. Các điện tử thứ cấp này sẽ được thu nhận và chuyển đổi thành hình ảnh (ảnh hiển vi điện tử quét SEM).

1.6.1.2 Phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD)

Nhiễu xạ tia X (X-Ray Diffraction, XRD) được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu vì bước sóng tia X (từ 0,2 đến 10 nm) khá tương đồng với khoảng cách giữa các nguyên tử của chất rắn kết tinh. Kỹ thuật này đo khoảng cách trung bình giữa các lớp hoặc hàng nguyên tử. XRD cho phép chúng ta xác định hướng của một đơn tinh thể hoặc hạt và đo kích thước và hình dạng của các vùng tinh thể nhỏ.

Trong XRD, một chùm tia X đi qua khe phân kỳ và chiếu vào bề mặt mẫu, các chùm tia X đến mẫu này bị phân tán ngược trở lại bởi mạng tinh thể tuần hoàn,

gây ra sự giao thoa, nhiễu xạ tia X. Chúng ta sẽ thu được phổ nhiễu xạ tia X (peak hay đỉnh của sự giao thoa tăng cường) nếu chùm tia X chiếu tới bề mặt mẫu thỏa mãn định luật BRAGG: $2d\sin\theta = n\lambda$.

Trong đó:

d : là khoảng cách giữa 2 lớp nguyên tử kế tiếp

θ : Góc tới của chùm tia X so với lớp nguyên tử

n : thứ tự của nhiễu xạ

λ : Bước sóng tia X

Với việc bước sóng λ là hằng số đã biết, bằng cách thay đổi góc tia X chiếu tới lớp nguyên tử cho đến khi thu được phổ nhiễu xạ, ta sẽ tính được hệ số d ; các hàng số mạng tinh thể h, k, l , đối chiếu với Trung tâm dữ liệu phổ nhiễu xạ quốc tế (ICDD - International Centre for Diffraction Data) ta sẽ xác định được cấu trúc mạng tinh thể; cấu trúc pha; định danh và định lượng thành phần pha; tính toán kích thước và độ kết tinh của tinh thể.

1.6.2 Phân tích khả năng kháng khuẩn của chất diệt khuẩn Cu trong lớp phủ

Thử nghiệm kháng khuẩn được tiến hành theo tiêu chuẩn ISO 22916:2011 đối với vi khuẩn *E. coli* (Gram âm, DSM 3423) và *S. aureus* (Gram dương, DSM 346). Vi khuẩn được nuôi qua đêm và được pha loãng đến nồng độ cuối cùng là 6×10^5 đơn vị hình thành khuẩn lạc (CFU)/mL. Mẫu thử được đặt trong đĩa petri có môi trường thạch. Hút 100 μ L dịch khuẩn để cấy lên bề mặt mẫu thử nghiệm đã được khử trùng bằng tia cực tím (20 phút mỗi bên). Để thu được lớp vi khuẩn đồng nhất, đặt miếng lam nhỏ lên miếng son để trải đều dịch vi khuẩn trên bề mặt son và các mẫu được ủ trong 24 giờ ở 37°C trong môi trường ẩm. Sau đó, tiến hành rửa mẫu son bằng nước muối sinh lý (0,85%), hút 100 μ L dịch sau khi rửa, cấy trang trên đĩa Petri chứa môi trường phát triển thạch và nuôi cấy trong 24 giờ nữa ở 37°C . Sau 24 giờ kiểm tra sự phát triển của vi khuẩn trên đĩa thạch bằng phương pháp đếm khuẩn lạc.

1.6.3 Phân tích tốc độ giải phóng chất diệt khuẩn Cu ra khỏi lớp phủ

1.6.3.1 Phân tích bằng phương pháp trắc quang

Nguyên lý: Dựa vào nguyên lý tạo phức màu xanh nước biển ở $\text{pH} = 10 - 10,5$ giữa độc tố đồng bộ Oxyt và dung dịch natri glycinat. (theo tiêu chuẩn ngành 64 TCN 74:1994)

Bằng phương pháp trắc quang (máy so màu) ta biết được nồng độ của dung dịch màu xanh chiết tách từ màng sơn có chứa đồng một Oxit (Cu_2O)

Cách tiến hành: Quét sơn lên tấm mẫu thủy tinh, mỗi mẫu quét 2 lớp, mỗi lớp cách nhau từ 1 giờ đến 2 giờ, quét kín hoàn toàn cả 2 mặt và cả rìa mép của tấm mẫu.

Để khô hoàn toàn, đo chiều dày của màng sơn bằng đồng hồ đo chiều dày sao cho chiều dày 2 lớp không nhỏ hơn 100 Mm.

Ngâm các mẫu sơn này vào các cốc thủy tinh có chứa 200ml dung dịch glycin - Chú ý mỗi mẫu ngâm vào 1 cốc có đóng nắp.

Sau 24 giờ thì thay dung dịch glycin một lần, khi ngâm mẫu vào dung dịch glycin chỉ đồng một Oxit (Cu_2O) chuyển sang dạng phức có màu xanh nước biển. Rót dung dịch màu xanh này vào bình chứa và đánh số ngày, sau đó tráng mẫu và dung dịch glycin cho sạch màu xanh, tiếp tục đổ 200ml dung dịch glycin mới vào cốc đầy nắp lại. Sau 24 giờ rót dung dịch màu xanh ra và lắp lại như trên 7 ngày.

Bằng phương pháp trắc quang ta xác định hàm lượng ion đồng một chiết tách từ màng sơn vào dung dịch glycin sau 1 ngày (24 giờ), lấy số liệu bình quân của 7 ngày ta được tốc độ nhả đồng của đồng một oxit tính theo đơn vị $\text{mg Cu}^{2+}/\text{cm}^2/24$ giờ.

1.6.3.2 Phân tích bằng phương pháp phổ hấp thu nguyên tử AAS

Phương pháp phổ hấp thu nguyên tử (Atomic Absorption Spectrophotometric - AAS) được tiến hành theo nguyên lý: các nguyên tử ở trạng thái bình thường thì chúng không hấp thu hay bức xạ năng lượng nhưng khi chúng ở trạng thái tự do dưới dạng những đám hơi nguyên tử thì chúng hấp thu và bức xạ năng lượng. Mỗi nguyên tử chỉ hấp thu những bức xạ nhất định tương ứng với những bức xạ mà chúng có thể phát ra trong quá trình phát xạ của chúng. Khi nguyên tử nhận năng lượng chúng chuyển lên mức năng lượng cao hơn gọi là trạng thái kích thích. Quá trình đó gọi là quá trình hấp thu năng lượng của nguyên tử tự do ở trạng thái hơi và tạo ra phổ của nguyên tử đó. Phổ sinh ra trong quá trình này gọi là phổ hấp thu nguyên tử.

1.6.4 Phân tích độ bền ăn mòn bằng phương pháp điện hóa

1.6.4.1 Phương pháp đo thế ăn mòn *Ecorr* theo thời gian

Khi một mẫu tiếp xúc với dung dịch ăn mòn và không nối với một thiết bị nào, người ta có thể đo thế của mẫu (so với một điện cực so sánh) và gọi là thế ăn

mòn Ecorr. So sánh giá trị thế ăn mòn Ecorr đo được với giá trị thế trên giản đồ điện thế (E) và pH của Pourbaix để suy đoán khả năng xảy ra ăn mòn. Phương pháp này không đem lại thông tin về tốc độ ăn mòn nhưng cho phép dự đoán về quá trình không chế sự ăn mòn.

1.6.4.2 Phương pháp phân cực thế động (PDP)

Phân cực thế động là xác định đặc tính phân cực bằng cách vẽ đường đáp ứng dòng như một hàm của thế áp vào. Dòng đo được có thể biến thiên nhiều lần, thường người ta vẽ đường bán logarit của dòng với thế. Từ dòng đo được xác định được các thông số động học, một số thông tin về quá trình ăn mòn. Hai phương pháp thường dùng trong kỹ thuật PDP là đo điện trở phân cực và ngoại suy Tafel.

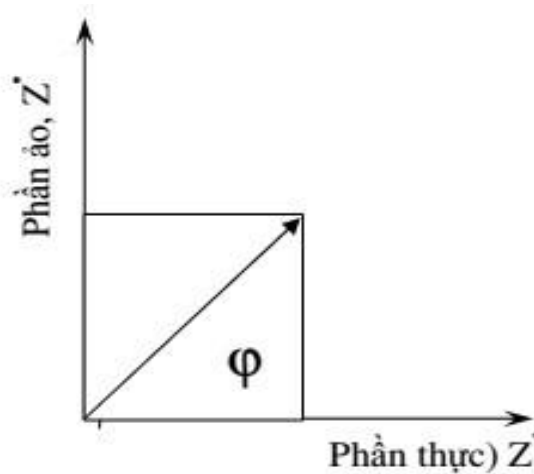
1.6.4.3 Phương pháp tổng trở điện hóa (EIS).

Tổng trở điện hóa (Electrochemical Impedance Spectroscopy - viết tắt là EIS) được sử dụng phổ biến nhằm đánh giá quá trình ăn mòn và ức chế ăn mòn thông qua các tham số điện trở chuyển điện tích (R_{ct}) và điện dung lớp kép (C_{dl}), là các tác nhân chính đặc trưng cho độ hoạt động bề mặt tiếp xúc giữa kim loại và môi trường ăn mòn. Đây là một trong những phương pháp nghiên cứu hiện đại có độ chính xác cao sử dụng tín hiệu dòng xoay chiều với tần số f khác nhau và biên độ ΔE (thường là nhỏ 3 - 10 mV) để khảo sát các phần tử điện trở như điện trở trao đổi điện tích R_{ct} ; điện dung C , ví dụ điện dung lớp điện kép C_{dl} , và quá trình khuếch tán W của một quá trình điện hóa trên bề mặt mẫu. Trong đó điện trở đo được có ý nghĩa vật lý là điện trở chuyển điện tích hoặc điện trở phân cực, C là điện dung lớp điện kép đo được (thường tính bằng μF hoặc $\mu F/cm^2$), điện dung màng mỏng trên bề mặt điện cực (thụ động, hấp phụ,...) hoặc lớp phủ (sơn...), đại lượng W là tổng trở Warburg đặc trưng cho quá trình khuếch tán chuyển chất tham gia phản ứng đến hoặc ra khỏi bề mặt điện cực. Các đại lượng trên phụ thuộc vào điện thế phân cực, tần số và biên độ đo.

Nguyên lý của phổ tổng trở điện hóa: khi ta cho một dao động biên độ nhỏ xoay chiều hình sin U_0 , tần số góc $\omega = 2\pi f$ đi qua một tế bào điện hóa, trong mạch sẽ xuất hiện một dòng điện đáp ứng hình sin có biên độ I_0 cùng tần số góc ω nhưng lệch pha một góc φ so với điện thế đưa vào. Trở kháng $Z(\omega)$ là một vectơ có modun $|Z|$ và góc lệch pha φ và là một hàm phức:

$$Z(\omega) = Z' + jZ''$$

Ta có thể biểu diễn hình học của $Z(\omega)$ trên mặt phẳng phức như hình 1.5



Hình 1.5 Biểu diễn hình học các phần tử phức

1.6.5 Phương pháp phân tích độ bền ăn mòn bằng gia tốc trong tủ muối

Phương pháp thử nghiệm gia tốc muối theo ASTM B117 được sử dụng để xác định độ bền chống ăn mòn của kim loại hay các lớp phủ bảo vệ. Thử nghiệm gia tốc muối phù hợp với các sản phẩm được thiết kế để khai thác, sử dụng ở môi trường biển hay ven biển, nơi có nồng độ $[Cl^-]$ trong khí quyển cao. Có 3 lựa chọn đối với thử nghiệm gia tốc muối là: muối trung tính, muối kết hợp axit acetic và muối kết hợp axit acetic với đồng.

Thiết bị để thử nghiệm gia tốc muối là một tủ kín, trong đó có vòi phun dung dịch muối vào khoang đặt mẫu thử. Sau một thời gian nhất định sẽ kiểm tra, đánh giá sự xuất hiện của sản phẩm ăn mòn trên bề mặt mẫu. Thời gian thử nghiệm phụ thuộc vào độ bền ăn mòn của từng nhóm vật liệu, vật liệu càng bền thì thời gian thử càng dài.

Tiêu chuẩn thử nghiệm gia tốc muối tiêu biểu là: ASTM B117-19 và ISO 9227:2017 và MIL-STD-810G (phương pháp 509.5).

1.6.6 Phương pháp phân tích các đặc tính vật lý và cơ học của lớp phủ

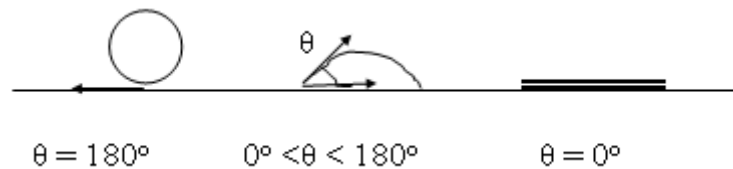
1.6.6.1 Phân tích độ thấm ướt của bề mặt được đo bằng góc tiếp xúc

Hiện tượng thấm ướt rất gần với hiện tượng hấp phụ vì cũng là hiện tượng do tương tác giữa phân tử của các loại chất khác nhau. Nếu các phân tử chất lỏng có tương tác mạnh với các phân tử bề mặt rắn hơn là giữa các phân tử chất lỏng với nhau, thì chất lỏng sẽ chảy lan ra trên bề mặt rắn, đó là sự thấm ướt, ví dụ nước thấm ướt thủy tinh.

Nếu các phân tử chất lỏng có tương tác hút với nhau mạnh hơn so với tương tác hút giữa chất lỏng với các phân tử bề mặt chất rắn mà chúng tiếp xúc, thì sự thấm ướt không xảy ra, và chất lỏng có xu hướng tụ lại thành giọt, ví dụ thủy ngân trên bề mặt thủy tinh và các á kim rắn. Nếu tương tác giữa hai loại phân tử lỏng và rắn không trội hơn nhau nhiều, ta sẽ có sự thấm ướt không hoàn hảo và ta sẽ xác định được một góc thấm ướt nào đó.

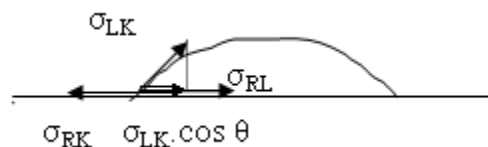
Chu vi giọt chất lỏng là giới hạn tương tác của 3 môi trường: R, L, K, chúng tạo thành từng cặp phân cách: rắn - lỏng, rắn - khí, lỏng - khí.

Độ thấm ướt được đo bằng góc thấm ướt, là góc hình thành giữa tiếp tuyến của giọt chất lỏng tại điểm tiếp xúc giữa 3 pha rắn, lỏng, khí với bề mặt của pha rắn. Chất lỏng thấm ướt hoàn toàn khi $\theta = 0^\circ$; nó hoàn toàn không thấm ướt khi $\theta = 180^\circ$



Quá trình thấm ướt chỉ xảy ra khi năng lượng tự do của hệ giảm xuống. Năng lượng tự do giảm càng nhiều thì quá trình thấm ướt càng tốt.

Khi thấm ướt, các phân tử trong giọt chất lỏng sẽ chuyển động lan trên bề mặt của pha rắn theo khuynh hướng thay thế bề mặt tiếp xúc rắn – khí có sức căng bề mặt (SCBM) lớn (σ_{RK}) bằng bề mặt tiếp xúc R/L có SCBM nhỏ hơn (σ_{RL}), như vậy là hệ giảm SCBM.



1.6.6.2 Phân tích độ bám dính của lớp phủ bằng phương pháp bong bật

Đo độ bám dính của màng sơn bằng phương pháp kéo tách theo ASTM D4541, sử dụng máy đo độ bám dính PosiTest (công ty DeFelsko, Mỹ). Lau sạch và làm nhám bề mặt lớp phủ cũng như phần đế của dolly đường kính 20 mm, bôi keo epoxy Araldite 2 thành phần vào phần đế dolly, áp dolly lên bề mặt của lớp phủ, dùng vật nặng đè lên. Sau 24 giờ cắt cắt bỏ phần keo dư thừa và lớp phủ xung quanh đế dolly. Lắp thiết bị kéo tách vào dolly, bơm tạo áp lực sẽ tạo ra một lực tăng dần trong thiết bị kéo tách, đến khi dolly bị bật ra khỏi bề mặt vật liệu, kéo theo cả lớp phủ. Lực ghi nhận ngay thời điểm lớp phủ bị bong ra chính là lực bám dính của lớp phủ.

1.6.6.3 Phân tích độ dày của lớp phủ

Phân tích độ dày lớp phủ bằng máy đo độ dày Quanix theo tiêu chuẩn ASTM D 1005-07

1.6.6.4 Phân tích độ bền va đập

Phân tích độ bền va đập theo TCVN 2100-2 (ISO 6272-2)

Vật liệu phủ cần thử được sơn lên tấm kim loại mỏng thích hợp. Sau khi màng lớp phủ đóng rắn lại, một khối nặng tiêu chuẩn được thả rơi từ một độ cao để va đập vào gối truyền va đập, làm biến dạng lớp phủ và nền. Thực hiện phép thử với tấm thử có mặt sơn hướng lên trên (tức là hướng về phía tải trọng rơi và gối truyền va đập) hoặc hướng xuống dưới (tức là ngược lại với tải trọng và gối truyền va đập). Bằng cách tăng dần khoảng cách vật rơi, có thể xác định được điểm tại đó xuất hiện sự hư hỏng. Thông thường màng mỏng do rạn nứt, có thể dễ dàng nhìn được bằng kính phóng đại, hoặc sử dụng dung dịch đồng sulfat trên thép.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

- Đối tượng nghiên cứu: hệ lớp phủ tích hợp trên nền chất tạo màng ethyl silicate chứa pigment kẽm (Zn) dạng hình cầu với các hàm lượng khác nhau và chất diệt khuẩn đồng(I) oxit (Cu_2O), được phủ trên nền thép CT3.

- Phạm vi nghiên cứu: Khu vực tỉnh Khánh Hòa

2.2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Nghiên cứu được thực hiện theo quy trình logic từ việc lựa chọn vật liệu, thiết kế công thức, chế tạo mẫu đến đánh giá toàn diện các đặc tính. Phương pháp bao gồm các bước sau:

2.2.1 Chế tạo vật liệu

Sử dụng phương pháp sol-gel để tổng hợp chất tạo màng ethyl silicate. Đây là phương pháp ưu Việt, kỹ thuật chế tạo vật liệu và lớp phủ thông qua quá trình chuyển hóa từ hệ sol (huyền phù keo) sang hệ gel, dựa trên các phản ứng thủy phân và ngưng tụ cho phép tạo ra mạng lưới silica vô cơ ở nhiệt độ thấp với khả năng kiểm soát độ xốp và độ đồng nhất cao.

2.2.2 Tích hợp pigment:

Phối trộn pigment kẽm (Zn) hình cầu (tác nhân chống ăn mòn) và đồng(I) oxit (Cu_2O) (tác nhân chống hà) vào ma trận silicate với các tỷ lệ khác nhau (Bảng 2.1) để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Zn đến cấu trúc và tính năng của lớp phủ.

2.2.3 Phương pháp đánh giá hiệu năng

Sử dụng các kỹ thuật phân tích hiện đại gồm:

- Phân tích tính chất cơ lý: Độ bám dính, độ thấm ướt, độ bền va đập
- Phân tích hình thái, cấu trúc và thành phần lớp phủ: SEM, XRD, FTIR để xác định cấu trúc vật liệu.
- Phân tích khả năng chống ăn mòn: Đường cong phân cực, tổng trở điện hóa (EIS) để đánh giá khả năng chống ăn mòn và các phương pháp sinh học/hiện trường để đánh giá khả năng chống hà.
- Phân tích khả năng chống hà – sinh học: Khả năng kháng khuẩn đối với *E.coli*, đánh giá tốc độ giải phóng Zn/Cu
- Thử nghiệm hiện trường

2.3 THỰC NGHIỆM

2.3.1 Hóa chất và vật liệu

Hóa chất: Tetraethyl orthosilicate (TEOS, hàm lượng 98%), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.7%), axit hydrochloric (HCl , 37%) và nước cất hai lần được sử dụng cho quá trình sol-gel. Các hóa chất này được cung cấp bởi Jinan Finer Chemical Co., Ltd (Trung Quốc)

Pigment: Bột kẽm (Zn) hình cầu: Kích thước hạt trung bình 5–7 μm , tỷ lệ Zn:ZnO là 50.3:49.7 (Jotun, Việt Nam). Đồng(I) oxit (Cu_2O): Dạng bột màu đỏ, độ tinh khiết >97% (Jinan Finer Chemical Co., Ltd, Trung Quốc). Bột mica: Sử dụng làm chất độn gia cường (Hebei Chida Manufacture and Trade Co., Ltd, Trung Quốc).

Nền kim loại: Thép cacbon thấp CT3 (kích thước $100 \times 150 \times 2 \text{ mm}$) được sử dụng làm nền cho các thử nghiệm.

Bảng 2.1 Thành phần và phần trăm khối lượng của các pigment trong lớp phủ tích hợp

Mẫu	Hàm lượng Zn cầu (% wt)	Hàm lượng Cu_2O (% wt)
Z50	50	0
Z30C	30	5
Z40C	40	5
Z50C	50	5

Việc chọn mẫu Z50 (50% Zn cầu, 0% Cu_2O) được xem là hợp lý cho nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Zn. Mẫu này đóng vai trò then chốt làm điểm tham chiếu cơ bản, cho thấy đặc tính của lớp phủ với 50 wt% Zn mà không chịu tác động từ Cu_2O . Điều này giúp cô lập và làm rõ vai trò của riêng Zn. Khi so sánh với các mẫu khác có chứa Cu_2O (như Z50C, cùng 50 wt% Zn nhưng có 5 wt% Cu_2O), mẫu Z50 cho phép đánh giá chính xác ảnh hưởng của việc bổ sung Cu_2O . Đồng thời, cung cấp thông tin để hiểu cách Zn hoạt động độc lập, giúp cho việc phân tích về "ảnh hưởng của hàm lượng Zn" (khi xem xét cùng Z30C, Z40C, Z50C) trở nên toàn diện và đáng tin cậy hơn.

2.3.2 Chế tạo dung dịch tạo màng và lớp phủ

a) Tổng hợp chất tạo màng Ethyl Silicate bằng phương pháp Sol-Gel

- Quá trình thủy phân và ngưng tụ của TEOS được thực hiện trong môi trường axit làm xúc tác. Quy trình cụ thể như sau:

- Hỗn hợp phản ứng gồm TEOS, ethanol, nước và HCl được phối trộn theo tỷ lệ khối lượng: 19,07% TEOS, 45,4% ethanol, 1,8% nước và 0,022% HCl.

- Phản ứng thủy phân diễn ra ở nhiệt độ phòng dưới sự khuấy từ liên tục trong 4 giờ để đảm bảo sự hình thành các tiền chất silanol (Si-OH).

- Sau đó, 33,71% bột mica được bổ sung vào hệ sol để tăng cường tính chất cơ lý và khả năng chống thấm. Dung dịch cuối cùng được ủ ổn định trong 24 giờ trước khi sử dụng.

b) Chế tạo lớp phủ tích hợp Các mẫu lớp phủ được chế tạo bằng cách phân tán pigment Zn và Cu₂O vào dung dịch chất tạo màng đã chuẩn bị ở trên.

- Thành phần phần trăm khối lượng của các mẫu được thiết kế theo Bảng 2.1 nhằm khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Zn (từ 30% đến 50%) khi có mặt 5% Cu₂O.

- Hỗn hợp sơn được khuấy phân tán tốc độ cao (2000 vòng/phút) trong 30 phút, sau đó lọc qua lưới 60 mesh để loại bỏ các hạt vón cục.

- Tấm thép nền CT3 được xử lý bề mặt đạt tiêu chuẩn Sa 2.5 (ISO 8501-1), tẩy dầu mỡ bằng dung môi trong dung dịch NaOH 1M ở 60-80°C, tẩy gỉ trong dung dịch HCl 10-15% và tạo nhám cơ học bằng giấy nhám 600. Sau khi xử lý mẫu thép, tiến hành rửa mẫu nhiều lần bằng nước cất và sấy khô.

- Sơn được phủ lên bề mặt thép bằng phương pháp nhúng (dip-coating) với tốc độ kéo 100 mm/phút để đảm bảo độ dày đồng đều. Các mẫu được để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng trong 7 ngày để quá trình đóng rắn và bay hơi dung môi hoàn tất. Độ dày màng sơn khô đạt $100 \pm 10 \mu\text{m}$ (đo bằng thước đo từ tính).

2.3.3 Các phương pháp phân tích và đánh giá

2.3.3.1 Phân tích cấu trúc và hình thái lớp phủ [26-28]

- Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR): Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được ghi lại bằng máy quang phổ hồng ngoại Tensor 27, Bruker, (Đức) trong phạm vi $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ được thực hiện tại Viện Công nghệ tiên tiến, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Nhiễu xạ tia X (XRD): Máy đo nhiễu xạ Bruker D8 Advance AXS được trang bị nguồn bức xạ Cu Ka ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) hoạt động ở 40 kV và 40 mA trong dải 2θ

là 10° – 80° với tốc độ quét 0,05 độ mỗi giây được sử dụng để ghi lại giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu nanocompozit, được thực hiện tại Viện công nghệ tiên tiến, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Hiển vi điện tử quét (SEM): Xác định hình thái của lớp phủ bằng ảnh SEM trên thiết bị Jeol 6490 JED 2300 tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới (nay là Viện Khoa học Vật liệu), Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam [26].

2.3.3.2 Đánh giá tính chất cơ lý [29]

- Độ bám dính: Xác định theo tiêu chuẩn ASTM D4541 bằng phương pháp kéo nhỏ (pull-off test) sử dụng thiết bị PosiTest (DeFelsko, Mỹ) và được thực hiện tại Phòng Nghiên cứu ăn mòn và Công nghệ điện hóa, Viện Nghiên cứu và Ứng dụng công nghệ Nha Trang (nay là Phòng Vật liệu biển và Công nghệ ứng dụng, Viện hải dương học). Kết quả là giá trị trung bình của 3 lần đo.

- Độ bền va đập: Thực hiện theo tiêu chuẩn ISO 6272-2:2011, xác định khả năng chịu biến dạng nhanh của màng sơn dưới tác động của tải trọng rơi. Được thử nghiệm tại trung tâm nhiệt đới Việt Nga chi nhánh ven biển, và được lặp lại trên 3 điểm của bề mặt.

- Góc tiếp xúc với nước (WCA): Đánh giá tính thấm ướt bề mặt bằng phương pháp giọt lỏng tĩnh (sessile drop) trên thiết bị OCA 50 (Dataphysics, Đức). Kết quả trung bình của góc tiếp xúc với nước (WCA) thu được từ phân tích 4 điểm trên bề mặt. Phân tích được thực hiện tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới (nay là Viện Khoa học Vật liệu), Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Góc tiếp xúc (θ) đã được kiểm tra bằng kỹ thuật thả không cuống và các giá trị θ tính được ghi lại bằng thiết bị đo góc làm ướt. Cụ thể, các giọt nước khử ion ($1\ \mu\text{L}$ nước cất được sử dụng làm giọt) được thả từ từ trên bề mặt mẫu ở nhiệt độ phòng trong không khí với độ ẩm tương đối 36%–40% thông qua một ống tiêm siêu nhỏ và hình ảnh số giọt được máy ảnh chụp sau 30 giây trong dụng cụ đo góc tiếp xúc. Sau đó, θ được tính toán bằng phần mềm liên quan.

2.3.3.3 Đánh giá khả năng chống ăn mòn điện hóa [30]

Các phép đo điện hóa được thực hiện trong dung dịch NaCl 3.5% sử dụng hệ ba điện cực (điện cực làm việc là mẫu thép sơn, điện cực so sánh Ag/AgCl, điện cực đối Pt) trên thiết bị Autolab PGSTAT 204N.

- Phân cực thế động (Potentiodynamic Polarization): Có chứa 300 mL chất điện phân ở nhiệt độ $25 \pm 1\ ^{\circ}\text{C}$, quét thế từ -250 mV đến +250 mV so với thế ăn

mòn tự do (Ecorr). Nghiên cứu phân cực được thực hiện bằng cách sử dụng máy Autolab PGSTAT 204N potentiostat (Ionenstrasse, Herisau, Thụy Sĩ) với tốc độ quét 0,3 mV/s. Phần mềm Nova 2.0 đã được sử dụng để đánh giá dữ liệu thử nghiệm. Trước khi ghi lại các đường cong phân cực, dung dịch được khử khí trong 20 phút và điện cực làm việc được duy trì ở thế ăn mòn trong 10 phút cho đến khi đạt được trạng thái ổn định. Phép đo được thực hiện tại phòng thí nghiệm của Phòng Độ bền, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga, Chi nhánh Ven biển.

- Tổng trở điện hóa (Electrochemical impedance spectroscopy – EIS): Đo tại thế mạch hở (OCP) được thực hiện bằng hệ thống Autolab PGSTAT 204N được điều khiển bằng máy tính với phần mềm Nova 2.0 để tính toán các giá trị điện trở phân cực (R_p) và lớp điện dung kép (Cdl). Tất cả các thí nghiệm được thực hiện với tần số nằm trong khoảng từ 100 mHz đến 10 kHz, biên độ 10 mV. Phép đo được thực hiện tại phòng thí nghiệm của Phòng Độ bền, Trung tâm Nhiệt đới Việt – Nga, chi nhánh Nha Trang.

2.3.3.4 Phân tích khả năng kháng khuẩn [31]

Phân tích khả năng kháng khuẩn của lớp phủ tích hợp được thực hiện trong phòng thí nghiệm công nghệ sinh học biển tại Phòng Công nghệ sinh học, Viện Nghiên cứu và Ứng dụng công nghệ Nha Trang (nay là Phòng Hóa Sinh và Công nghệ sinh học biển, Viện Hải dương học)

Chủng vi khuẩn *E. coli* ATCC 25922 (vi khuẩn gram âm) được lựa chọn để kiểm tra khả năng kháng khuẩn của các lớp phủ tích hợp. Vi khuẩn được nuôi qua đêm và được pha loãng đến nồng độ cuối cùng là 6×10^5 đơn vị hình thành khuẩn lạc (CFU)/mL. Mẫu thử được đặt trong đĩa petri có môi trường thạch. Hút 100 μ L dịch khuẩn để cấy lên bề mặt mẫu thử nghiệm đã được khử trùng bằng tia cực tím (20 phút mỗi bên). Để thu được lớp vi khuẩn đồng nhất, đặt miếng lam nhỏ lên miếng sơn để trải đều dịch vi khuẩn trên bề mặt sơn và các mẫu được ủ trong 24 giờ ở 37°C trong môi trường ẩm. Sau đó, tiến hành rửa mẫu sơn bằng nước muối sinh lý (0,85%), hút 100 μ L dịch sau khi rửa, cấy trang trên đĩa Petri chứa môi trường phát triển thạch và nuôi cấy trong 24 giờ nữa ở 37°C. Sau 24 giờ kiểm tra sự phát triển của vi khuẩn trên đĩa thạch bằng phương pháp đếm khuẩn lạc.

2.3.3.5 Đánh giá tốc độ giải phóng ion kim loại [32]

Tốc độ giải phóng ion kim loại ra khỏi lớp phủ tích hợp được phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS trên thiết bị AA-6800 Shimadzu – Nhật Bản, tại Viện Công nghệ tiên tiến, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Các mẫu có kích thước $5 \times 10 \times 0,2 \text{ cm}^3$ được ngâm 2 mặt vào cốc có nắp đáy chứa nước biển. Mẫu nước biển được lấy ra khỏi cốc theo thời gian 2, 15 và 30 ngày và được phân tích hàm lượng ion kim loại tích lũy theo thời gian. Công thức tính tốc độ giải phóng ion kim loại (R , $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$) được biểu diễn ở phương trình (1), trong đó ρ là nồng độ tích lũy của các ion kim loại trong dung dịch ($\mu\text{g}/\text{L}$); V là thể tích dung dịch (L), t là thời gian thử nghiệm (h) và A là khu vực thử nghiệm của lớp phủ (cm^2)

$$R = (\rho \times V \times 24) / (t \times A) \quad (1)$$

2.3.3.6 Thử nghiệm hiện trường [4]

Để đánh giá khả năng chống hà bám của các lớp phủ tích hợp, một thử nghiệm phơi nhiễm tự nhiên trong môi trường nước biển đã được tiến hành. Các mẫu thử nghiệm được đặt tĩnh tại khu vực Đầm Bảy, thuộc đảo Hòn Tre, thành phố Nha Trang, tỉnh Khánh Hòa, Việt Nam. Trong suốt quá trình thử nghiệm, các mẫu được ngâm chìm hoàn toàn trong nước biển, ở độ sâu cố định 1 mét so với mặt nước. Việc đánh giá và so sánh hiệu quả chống bám bẩn giữa các mẫu được thực hiện dựa trên việc phân tích và đối chiếu hình ảnh chụp bề mặt của mẫu. Hình ảnh bề mặt của từng mẫu được ghi nhận định kỳ tại các thời điểm sau 2 tháng và 4,5 tháng phơi nhiễm. Sự khác biệt về mức độ và đặc điểm của các sinh vật hà bám (như loại hình, mật độ, và diện tích che phủ) quan sát được trực quan qua các hình ảnh này tại hai thời điểm trên là cơ sở chính để đưa ra các nhận định so sánh về khả năng duy trì bề mặt sạch và hiệu quả chống bám bẩn của mỗi loại lớp phủ.

2.3.3.7 Xử lý số liệu

Số liệu được xử lý thống kê bằng phần mềm Excel, tất cả các thí nghiệm (ngoại trừ phần điện hóa) được tiến hành lặp lại ít nhất 3 lần ($n=3$). Số liệu được trình bày dưới dạng giá trị trung bình $\pm$ độ lệch chuẩn ($\text{Mean} \pm \text{SD}$). Các đường sai số (error bars) trên biểu đồ thể hiện độ lệch chuẩn từ các phép đo lặp lại.

Các dữ liệu được phân tích phương sai ANOVA và kiểm định post-hoc. Chúng được dùng để so sánh sự khác biệt trung bình giữa các nhóm mẫu. Các mẫu có cùng một chữ cái (ví dụ: cùng là 'a') thì sự khác biệt về giá trị trung bình giữa chúng không có ý nghĩa thống kê ($p > 0.05$). Các mẫu có chữ cái khác nhau (ví dụ: 'a' và 'b') thì sự khác biệt về giá trị trung bình giữa chúng có ý nghĩa thống kê ($p < 0.05$).

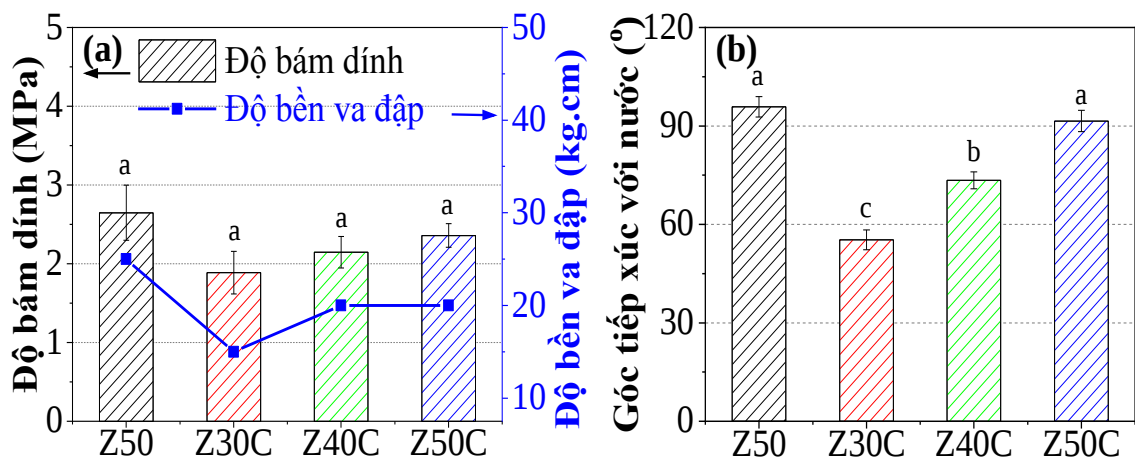
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 ĐẶC TÍNH CỦA LỚP PHỦ TÍCH HỢP

3.1.1 Độ bám dính, độ bền va đập, góc tiếp xúc với nước

Độ bám dính, thể hiện khả năng liên kết của vật liệu với một bề mặt khác, một yếu tố cực kỳ quan trọng trong các ứng dụng như chất kết dính, sơn phủ, hoặc vật liệu composite, nơi mà sự kết nối vững chắc giữa các thành phần hoặc lớp vật liệu là yếu tố tiên quyết cho tính năng và độ bền của sản phẩm cuối cùng [33].

Kết quả Hình 3.1 trình bày đồng thời ba thông số đặc trưng của lớp phủ ethyl silicate gồm: độ bám dính, độ bền va đập và góc tiếp xúc với nước (WCA). Các thông số này có vai trò quan trọng trong việc đánh giá hiệu năng bảo vệ và tính ứng dụng thực tiễn của lớp phủ trong môi trường khắc nghiệt như môi trường biển.



Hình 3.1 Độ bám dính, độ bền va đập (a) và góc tiếp xúc với nước (WCA) (b) của các lớp phủ tích hợp

Kết quả đo độ bám dính cho thấy sự biến thiên đáng kể giữa các mẫu có thành phần khác nhau. Mẫu Z50, với 50 wt% Zn và không chứa Cu_2O , đạt giá trị bám dính cao nhất là 2,65 MPa. Việc bổ sung 5 wt% Cu_2O vào công thức này (tạo thành mẫu Z50C) khiến độ bám dính giảm xuống còn 2,36 MPa. Sự suy giảm này có thể bắt nguồn từ tác động của Cu_2O đến vi cấu trúc lớp phủ, có khả năng làm tăng ứng suất nội tại hoặc làm gián đoạn mạng liên kết giữa các hạt Zn và nền silicate với thép, từ đó ảnh hưởng tiêu cực đến lực bám dính tổng thể.

Tuy nhiên, khi chỉ xét riêng các mẫu có cùng hàm lượng Cu_2O (5 wt%), gồm Z30C, Z40C và Z50C, xu hướng tăng dần của độ bám dính theo hàm lượng Zn được ghi nhận rõ rệt. Cụ thể, độ bám dính của mẫu Z30C (30 wt% Zn) là 1,89 MPa, tăng lên

2,15 MPa ở mẫu Z40C (40 wt% Zn), và tiếp tục đạt 2,36 MPa ở mẫu Z50C (50 wt% Zn). Điều này cho thấy khi hàm lượng Cu_2O được giữ ổn định ở mức 5 wt%, việc tăng tỷ lệ Zn giúp cải thiện khả năng neo giữ cơ học, tăng mật độ mạng liên kết hoặc thúc đẩy sự phân bố đều hơn của các hạt pigment Zn trong ma trận lớp phủ.

Độ bền va đập, cho thấy khả năng của vật liệu trong việc hấp thụ năng lượng từ một lực tác động mạnh và đột ngột mà không bị phá hủy hoặc biến dạng vĩnh viễn, đây là một thước đo quan trọng đánh giá độ dẻo dai, khả năng chống chịu cơ học và độ tin cậy của vật liệu khi phải làm việc trong môi trường chịu tải trọng động hoặc va chạm.

Mẫu Z50 một lần nữa thể hiện ưu thế vượt trội với độ bền va đập đạt 25 kg.cm – cao nhất trong số các mẫu khảo sát. Việc thêm Cu_2O vào mẫu này (tạo thành Z50C) khiến giá trị giảm xuống còn 20 kg.cm, kết quả này cho thấy Cu_2O có thể làm tăng độ giòn hoặc gây phá vỡ sự đồng nhất của mạng lưới polymer-vô cơ, từ đó làm giảm khả năng chịu tải trọng va đập của lớp phủ [29]

Xét nhóm mẫu chứa Cu_2O , độ bền va đập cải thiện rõ rệt từ Z30C (15 kg.cm) đến Z40C (20 kg.cm), nhưng không tăng thêm ở Z50C (20 kg.cm). Điều này gợi ý rằng có một ngưỡng nhất định về hàm lượng Zn (khoảng 40 wt%) giúp tối ưu hóa khả năng chống va đập trong hệ có chứa Cu_2O , và vượt quá ngưỡng này có thể không tiếp tục mang lại lợi ích do giới hạn về phân tán pigment hoặc hiệu ứng bão hòa cấu trúc. Để tiếp tục đánh giá đặc tính của lớp phủ, chúng tôi tiến hành phân tích thông số góc tiếp xúc với nước.

Góc tiếp xúc với nước (Water Contact Angle – WCA) là một chỉ số quan trọng để đánh giá tính chất bề mặt của vật liệu, đặc biệt là khả năng thấm ướt hoặc chống thấm nước. Góc tiếp xúc càng lớn cho thấy bề mặt càng kỵ nước, góp phần cản trở sự hấp thụ hơi ẩm và các chất ăn mòn, từ đó nâng cao hiệu quả bảo vệ bề mặt kim loại nền [34], [35].

Kết quả đo WCA cho thấy mẫu Z50 đạt giá trị cao nhất là $95,8^\circ$, biểu thị đặc tính kỵ nước mạnh. Khi so sánh với mẫu Z50C (mẫu thêm 5 wt% Cu_2O), góc tiếp xúc giảm nhẹ còn $91,5^\circ$, nhưng vẫn duy trì được tính chất kỵ nước ($\text{WCA} > 90^\circ$). Sự thay đổi này có thể liên quan đến bản chất phân cực nhẹ của Cu_2O hoặc ảnh hưởng của hạt Cu_2O đến độ nhám và phân bố năng lượng bề mặt.

Đặc biệt, khi phân tích nhóm mẫu chứa Cu_2O , một xu hướng rất rõ ràng được ghi nhận: tăng hàm lượng Zn dẫn đến sự gia tăng đáng kể góc tiếp xúc. Mẫu

Z30C có WCA thấp nhất là $55,3^\circ$, phản ánh bề mặt có tính ưa nước hơn; trong khi mẫu Z40C và Z50C lần lượt đạt $73,4^\circ$ và $91,5^\circ$, thể hiện sự chuyển dịch rõ rệt từ tính chất ưa nước sang kỵ nước. Điều này cho thấy kẽm kim loại, vốn có năng lượng bề mặt thấp, có khả năng chiếm ưu thế trên bề mặt lớp phủ khi tỷ lệ của nó được tăng cường, từ đó cải thiện tính kỵ nước tổng thể của vật liệu phủ.

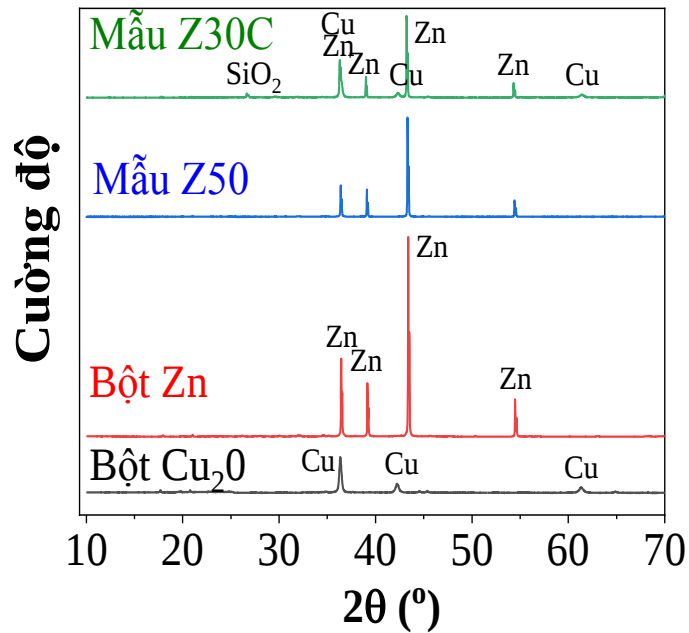
Tóm lại, các kết quả trong Hình 3.1 cho thấy hàm lượng Zn đóng vai trò chủ đạo trong việc nâng cao các đặc tính cơ học (độ bám dính, độ bền va đập) cũng như tính chất bề mặt (WCA) của lớp phủ ethyl silicate. Trong khi đó, sự hiện diện của Cu_2O có thể gây ảnh hưởng theo chiều hướng không mong muốn đến một số chỉ tiêu, đặc biệt khi hàm lượng Zn ở hàm lượng cao. Tuy nhiên, trong những điều kiện nhất định, sự kết hợp Zn và Cu_2O có thể tạo ra hiệu ứng tương hỗ, cần được kiểm soát chặt chẽ về tỷ lệ để tối ưu hiệu suất bảo vệ của hệ lớp phủ.

Sự gia tăng độ bám dính và độ bền va đập khi tăng hàm lượng Zn (trong nhóm các mẫu có chứa Cu_2O) có thể được giải thích thông qua lý thuyết về nồng độ thể tích tới hạn của hạt màu (CPVC). Kẽm dạng cầu với kích thước hạt 5-7 μm đóng vai trò như chất độn gia cường (reinforcing filler) trong ma trận Ethyl Silicate. Ở hàm lượng thấp (30 wt%), tỷ lệ chất kết dính/hạt màu cao có thể tạo ra ứng suất nội lớn trong quá trình co ngót khi đóng rắn, làm giảm độ bền cơ học. Khi hàm lượng Zn tăng lên 40-50 wt%, sự phân bố của các hạt kẽm trở nên chặt chẽ hơn, giúp phân tán lực tác động hiệu quả hơn và giảm thiểu sự hình thành các vết nứt vi mô, từ đó cải thiện độ bền va đập.

Đối với góc tiếp xúc nước (WCA), sự chuyển dịch từ tính ưa nước (Z30C: $55,3^\circ$) sang kỵ nước (Z50C: $91,5^\circ$) khi tăng hàm lượng Zn là một phát hiện quan trọng liên quan đến khả năng chống hà sơ cấp. Mặc dù ma trận silica có chứa các nhóm silanol ($-\text{Si}-\text{OH}$) ưa nước, sự hiện diện mật độ cao của kẽm kim loại và các sản phẩm oxy hóa bề mặt của kẽm (như ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$) đã làm thay đổi năng lượng bề mặt và độ nhám vi mô. Theo mô hình Wenzel, sự gia tăng độ nhám do mật độ hạt kẽm cao có thể làm tăng tính kỵ nước của bề mặt. Tính kỵ nước cao này có ý nghĩa quan trọng trong việc hạn chế sự hấp phụ của các phân tử hữu cơ và protein trong giai đoạn đầu của quá trình hình thành màng sinh học (conditioning film), từ đó trì hoãn sự định cư của vi khuẩn.

3.1.2 Phân tích mẫu qua nhiễu xạ tia X (XRD)

Để xác định cấu trúc của vật liệu, phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X được sử dụng. Kết quả đo nhiễu xạ tia X của các mẫu sơn được chỉ ra trên Hình 3.2



Hình 3.2 Giải đồ nhiễu xạ tia X của các lớp phủ

Hình ảnh 3.2 trình bày kết quả phân tích nhiễu xạ tia X, kỹ thuật khảo sát cấu trúc vật liệu hiệu quả, cung cấp thông tin về thành phần pha tinh thể. Biểu đồ thể hiện cường độ nhiễu xạ tia X theo hàm góc 2θ cho các mẫu khác nhau, bao gồm mẫu Z30C, mẫu Z50, bột Zn và bột Cu_2O . Phân tích các đường cong nhiễu xạ này cho phép xác định các pha tinh thể tồn tại trong mỗi mẫu, từ đó thu nhận được những thông tin về cấu trúc và thành phần vật liệu [2].

Phân tích các phổ nhiễu xạ ghi được cho bột Cu_2O và bột Zn làm tham chiếu là bước cần thiết đầu tiên. Phổ nhiễu xạ của bột Zn kim loại thể hiện các đỉnh nhiễu xạ cường độ cao và sắc nét, điển hình cho cấu trúc lục giác xếp chặt (hcp) của kẽm. Các đỉnh nhiễu xạ chính của Zn được ghi nhận tại các góc 2θ vào khoảng $36,3^\circ$, $39,0^\circ$, $43,2^\circ$, $54,3^\circ$, $70,1^\circ$ và $70,7^\circ$, tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (002), (100), (101), (102), (103) và (110) của cấu trúc lục giác xếp chặt (hcp) (JCPDS No. 04-0831) [28]. Độ sắc nét của các đỉnh này cũng cho thấy bột Zn ban đầu có độ tinh thể cao.

Tương tự, phổ nhiễu xạ của bột Cu_2O tinh khiết cũng cho thấy một loạt các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng, sắc nét, khẳng định cấu trúc tinh thể rõ ràng của vật liệu này. Các đỉnh nhiễu xạ chính của Cu_2O được xác định tại các góc 2θ khoảng $29,6^\circ$, $36,5^\circ$, $42,4^\circ$, $61,5^\circ$ và $73,6^\circ$, tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (110), (111), (200), (220) và (311) của cấu trúc cuprite lập phương (JCPDS No. 05-0667) [36]. Các đỉnh có cường độ mạnh và độ rộng bán phổ hẹp cho thấy Cu_2O có cấu trúc tinh thể rõ ràng và độ tinh thể cao.

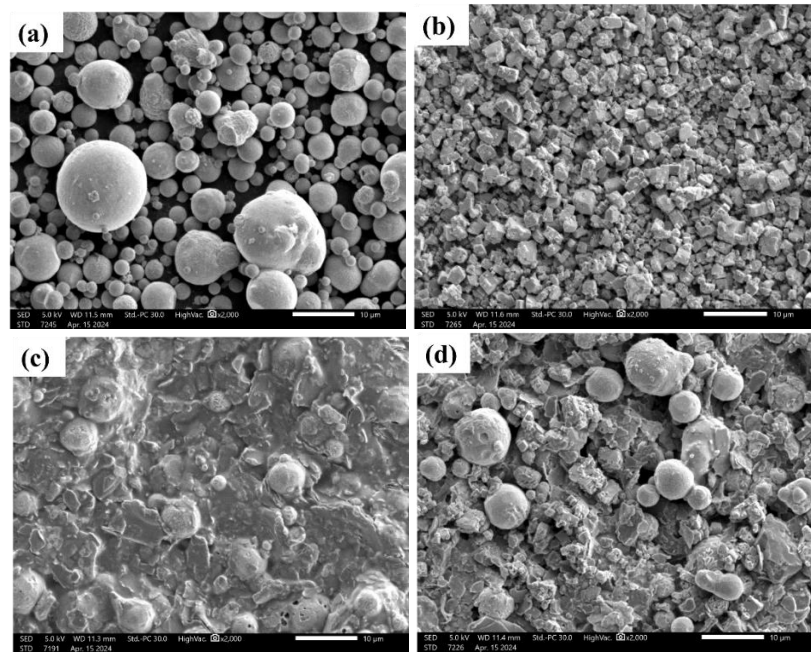
Đối với mẫu lớp phủ Z50, (chứa 50 wt% Zn, không chứa Cu_2O trong nền ethyl silicate), cho thấy sự xuất hiện của các đỉnh đặc trưng của kẽm kim loại, trùng khớp với phổ của bột Zn tham chiếu. Các đỉnh tại $36,3^\circ$, $39,0^\circ$, $43,2^\circ$ và $54,3^\circ$ xuất hiện với vị trí và tỷ lệ cường độ tương đương, khẳng định rằng Zn vẫn giữ được cấu trúc tinh thể sau quá trình tạo lớp phủ bằng phương pháp sol-gel. Không có đỉnh nào tương ứng với Cu_2O được ghi nhận, phù hợp với thành phần của mẫu. Bên cạnh đó, nền phổ xuất hiện một dải nhiễu xạ rộng ở vùng 2θ từ 15° đến 30° , biểu hiện đặc trưng của pha SiO_2 vô định hình – sản phẩm của phản ứng thủy phân và ngưng tụ TEOS trong quá trình hình thành màng phủ.

Phân tích phổ nhiễu xạ của mẫu lớp phủ Z30C (chứa 30 wt% Zn và 5 wt% Cu_2O trong nền ethyl silicate) phổ XRD thể hiện sự phức tạp hơn, phản ánh đặc tính đa pha của vật liệu. Đầu tiên, một dải nhiễu xạ rộng và nổi bật được quan sát rõ ràng ở vùng góc 2θ thấp, từ khoảng 15° đến 30° . Dải "halo" vô định hình này là đặc trưng của silica gel được tạo thành từ tiền chất TEOS, xác nhận bản chất vô định hình của ma trận silicate trong lớp phủ. Ngoài ra, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Zn vẫn được xác định rõ tại $39,0^\circ$, $43,2^\circ$ và $54,3^\circ$, cho thấy hạt Zn vẫn duy trì được cấu trúc tinh thể trong màng phủ.

Mẫu Z30C còn cho thấy sự hiện diện của các đỉnh nhiễu xạ được quy cho pha Cu_2O . Các đỉnh này có thể được xác định tại các vị trí khoảng $36,5^\circ$, $42,4^\circ$ và $61,5^\circ$. Trong đó, đỉnh $36,5^\circ$ gần trùng với đỉnh $36,3^\circ$ của Zn, gây nên hiện tượng chồng lấn, và đỉnh $42,4^\circ$ nằm gần đỉnh $43,2^\circ$ của Zn. Sự hiện diện đồng thời của các đỉnh Zn và Cu_2O xác nhận rằng cả hai pigment đã được tích hợp thành công vào lớp phủ và vẫn duy trì cấu trúc tinh thể nguyên vẹn sau quá trình xử lý. Cường độ của các đỉnh Zn lớn hơn đáng kể so với Cu_2O , phản ánh sự khác biệt về hàm lượng (Zn chiếm 30 wt%, Cu_2O chỉ 5 wt%) trong mẫu.

Không có bằng chứng về sự hình thành các pha hợp kim mới giữa Zn và Cu, hoặc các hợp chất mới giữa các pigment và ma trận SiO_2 dựa trên các đỉnh nhiễu xạ quan sát được; các pha tinh thể chính hiện diện là Zn và Cu_2O nguyên bản, cùng với ma trận SiO_2 vô định hình. Điều này cho thấy các pigment chủ yếu được phân tán vật lý trong ma trận silicate mà không trải qua các phản ứng hóa học tạo pha mới ở mức độ có thể phát hiện bằng XRD. Sự duy trì tính toàn vẹn pha của các pigment là yếu tố quan trọng đối với các chức năng dự kiến (bảo vệ ăn mòn Cathodic (đối với Zn) và tối ưu hóa tính dẫn điện (đối với Cu_2O)) của chúng trong lớp phủ.

3.1.3 Phân tích mẫu qua kính hiển vi điện tử quét (SEM)



Hình 3.3 Ảnh SEM của pigment Zn cầu (a), Cu_2O (b), mẫu Z50 (c) và mẫu Z30C (d).

Phân tích hình thái học bề mặt và cấu trúc vi mô thông qua kính hiển vi điện tử quét (SEM) giúp cung cấp những hiểu biết giá trị về đặc điểm của các hạt pigment ban đầu cũng như sự phân bố của chúng trong các lớp phủ composite. Kết quả đo ảnh SEM của các mẫu được chỉ ra trên Hình 3.3.

Hình ảnh SEM của pigment kẽm cầu (Zn) (Hình 3.3a) cho thấy các hạt có hình dạng chủ yếu là hình cầu, với sự phân bố kích thước tương đối rộng, bao gồm các hạt lớn có đường kính có thể lên tới khoảng 10-15 μm và một số lượng đáng kể các hạt nhỏ hơn, kích thước dao động từ dưới 1 μm đến vài μm . Bề mặt của các hạt kẽm cầu này nhìn chung khá nhẵn và một số hạt nhỏ hơn có xu hướng bám dính vào bề mặt của các hạt lớn hơn, tạo thành các cụm nhỏ.

Ngược lại, hình thái của bột đồng(I) oxit (Cu_2O) (Hình 3.3b) thể hiện sự khác biệt rõ rệt; các hạt Cu_2O có hình dạng góc cạnh, bất quy tắc và đa diện, không phải hình cầu. Kích thước của các hạt Cu_2O này cũng nhỏ hơn đáng kể so với phần lớn các hạt kẽm cầu, chủ yếu nằm trong khoảng từ dưới 1 μm đến khoảng 5 μm , và chúng có xu hướng kết tụ lại thành các đám hạt lớn hơn, có cấu trúc chặt chẽ. Bề mặt của từng hạt Cu_2O riêng lẻ có vẻ gồ ghề hơn so với các hạt kẽm.

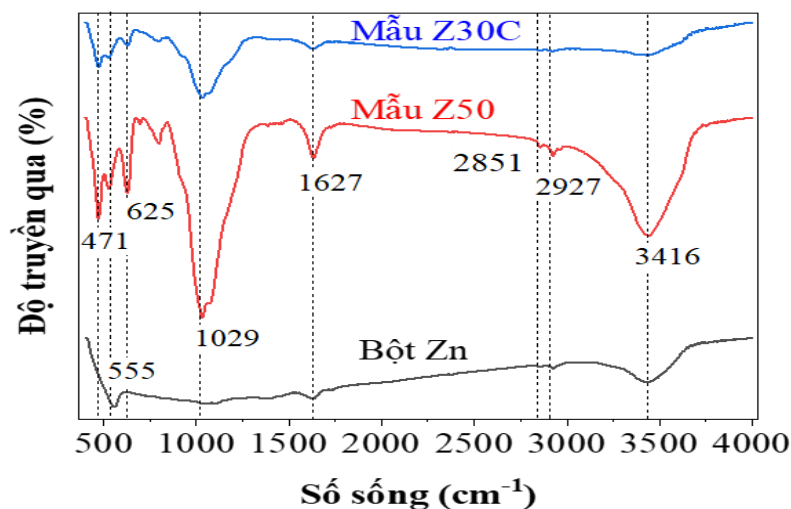
Khi các pigment này được tích hợp vào ma trận ethyl silicate để tạo thành lớp phủ, hình thái bề mặt của lớp phủ phản ánh rõ ràng đặc điểm của các pigment cấu thành. Đối với bề mặt của mẫu Z50 (Hình 3.3c), chứa 50 wt% Zn và không có Cu_2O , hình ảnh SEM cho thấy một bề mặt được bao phủ dày đặc bởi các hạt kẽm hình cầu.

Các hạt kẽm này, phần lớn vẫn giữ được hình dạng cầu nguyên thủy, được nhúng sâu và phân bố tương đối đồng đều trong ma trận silicate. Một số hạt kẽm có thể hơi nhô ra khỏi bề mặt, tạo ra một địa hình bề mặt nhấp nhô nhưng liên tục. Ma trận silicate dường như lấp đầy các khoảng trống giữa các hạt kẽm, tạo ra sự kết dính. Do hàm lượng kẽm cao, các hạt kẽm tiếp xúc gần gũi với nhau, mặc dù vẫn được bao bọc bởi một lớp mỏng của ma trận. Không có dấu hiệu của các hạt có hình thái tương tự Cu_2O , điều này hoàn toàn phù hợp với thành phần công thức của mẫu Z50.

Bề mặt của mẫu Z30C (Hình 3.3d), chứa 30 wt% Zn và 5 wt% Cu_2O , lại trình bày một cấu trúc vi mô phức tạp hơn và có tính không đồng nhất cao hơn so với mẫu Z50. Các hạt kẽm hình cầu vẫn có thể được nhận diện rõ ràng, tương tự như trong mẫu Z50, nhưng mật độ của chúng trên bề mặt có vẻ thưa hơn, phản ánh hàm lượng kẽm thấp hơn. Điều quan trọng là, xen kẽ giữa các hạt kẽm cầu và được phân bố trong ma trận silicate là sự hiện diện của các hạt nhỏ hơn, có hình dạng góc cạnh và bất quy tắc. Dựa trên hình thái học đã quan sát được ở Hình 3.3b, các hạt này có thể được xác định là Cu_2O . Sự phân bố đồng thời của hai loại pigment với hình thái và kích thước khác biệt (kẽm cầu lớn hơn và Cu_2O góc cạnh nhỏ hơn) tạo ra một bề mặt đa dạng hơn.

Ma trận silicate đóng vai trò là chất kết dính, bao bọc cả hai loại hạt này. Nhìn chung, hình ảnh SEM đã xác nhận thành công hình thái đặc trưng của từng loại pigment và cho thấy sự phân tán của chúng trong cấu trúc của các lớp phủ Z50 và Z30C, trong đó Z30C thể hiện tính không đồng nhất về hình thái cao hơn do sự phối trộn của hai loại pigment.

3.1.4 Phân tích mẫu qua phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)



Hình 3.4 Phổ FTIR của pigment Zn và lớp phủ Z50 và Z30C

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của lớp phủ được phân tích nhằm xác nhận sự hình thành thành công của ma trận siloxane/silicate, so sánh với mẫu Z50 nguyên bản. Mẫu Z50 và Z30C được lựa chọn để phân tích phổ IR nhằm mục đích so sánh ảnh hưởng của sự thay đổi thành phần pigment lên cấu trúc ma trận; cụ thể, Z50 đóng vai trò là mẫu tham chiếu (với hàm lượng Zn cao) và Z30C đại diện cho sự thay đổi đáng kể về hàm lượng Zn (giảm xuống 30%) cùng với sự hiện diện của pigment Cu_2O .

Phân tích phổ FTIR của bột Zn kim loại ở Hình 3.4 cho thấy một đường nền tương đối phẳng, chỉ với một dải hấp thụ yếu được quan sát ở số sóng khoảng 555 cm^{-1} . Bản chất kim loại, Zn không có các dao động phân tử hoạt động trong vùng hồng ngoại trung, dải này có khả năng xuất phát từ sự hiện diện của một lớp oxit kẽm (ZnO) mỏng trên bề mặt hạt Zn, vì ZnO thường có các hấp thụ đặc trưng trong khoảng $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ [37]. Các hấp thụ rất yếu và rộng khác có thể do hơi ẩm hoặc CO_2 hấp phụ.

Đối với mẫu lớp phủ Z50, chứa 50 wt% Zn trong nền ethyl silicate, phổ FTIR thể hiện rõ các dải hấp thụ đặc trưng của mạng lưới silica và các nhóm chức liên quan. Dải hấp thụ mạnh và xuất hiện ở tâm khoảng số sóng 1029 cm^{-1} , được đánh dấu trên phổ đồ, tương ứng với dao động giãn không đối xứng của các liên kết Si-O-Si, là dấu hiệu đặc trưng cho sự hình thành mạng lưới polysiloxane vô cơ từ quá trình thủy phân và ngưng tụ của TEOS [38]. Độ rộng của dải phổ này cho thấy tính chất vô định hình của mạng silica. Một dải hấp thụ khác, được đánh dấu ở số sóng 471 cm^{-1} , có thể được quy cho các dao động uốn của liên kết Si-O-Si hoặc O-Si-O [39, 40].

Sự hiện diện của đỉnh tín hiệu ở 625 cm^{-1} được cho là thuộc về dao động của liên kết Zn-O, hình thành từ oxit kẽm trên bề mặt hạt Zn hoặc sự tương tác của Zn với nền silicate. Một dải hấp thụ rộng và mạnh khác được quan sát ở vùng số sóng cao, tập trung quanh 3416 cm^{-1} , được quy cho thuộc về dao động giãn của nhóm O-H từ các phân tử nước hấp phụ trên bề mặt và từ các nhóm silanol (Si-OH) còn sót lại trong mạng lưới silica. Tương ứng với đó, dải hấp thụ ở số sóng 1627 cm^{-1} là do dao động uốn của các phân tử nước hấp phụ (H-O-H).

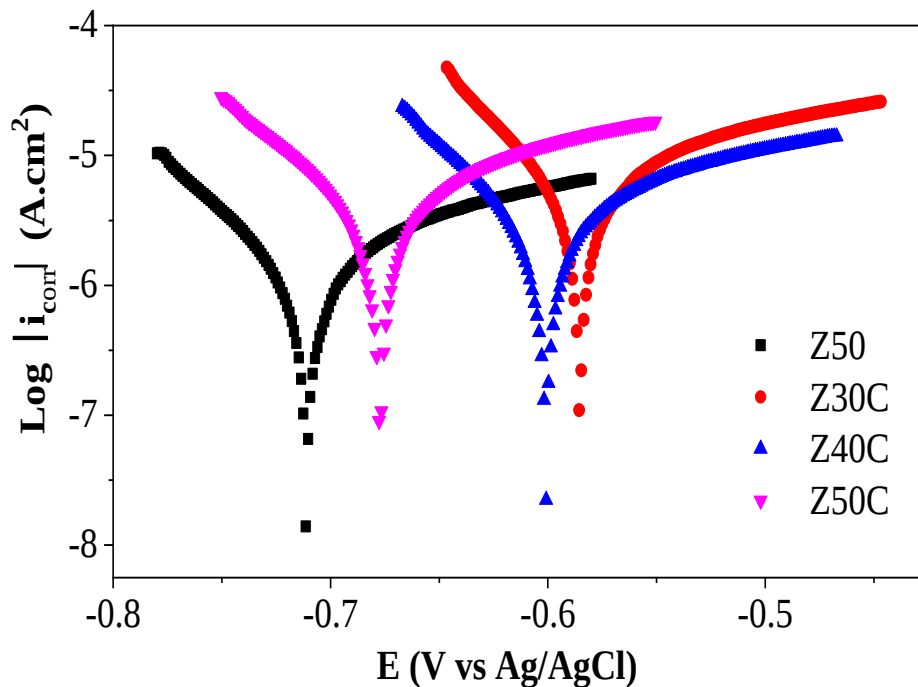
Bên cạnh đó, sự hiện diện của các dải hấp thụ ở 2927 cm^{-1} và 2851 cm^{-1} được cho các dao động giãn đối xứng và không đối xứng của liên kết C-H trong các nhóm alkyl, có khả năng là từ các nhóm ethoxy ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) chưa thủy phân hoàn toàn từ TEOS hoặc từ dung môi ethanol còn sót lại trong quá trình điều chế lớp phủ [41].

Phổ FTIR của mẫu Z30C, chứa 30 wt% Zn và 5 wt% Cu₂O, cho thấy các đặc điểm phổ rất tương đồng với mẫu Z50, phản ánh sự tương đồng về bản chất của ma trận silicate. Các dải hấp thụ chính như Si-O-Si (khoảng 1029 cm⁻¹), Si-O (khoảng 471 cm⁻¹), O-H (khoảng 3416 cm⁻¹ và 1627 cm⁻¹) và C-H (khoảng 2927 cm⁻¹ và 2851 cm⁻¹) đều hiện diện với hình dạng và vị trí tương tự như trong phổ của mẫu Z50. Dải hấp thụ ở vùng số sóng 625 cm⁻¹, trước đây được quy cho Zn-O trong Z50, cũng xuất hiện trong Z30C. Tín hiệu này, có thể là sự đóng góp tổng hợp từ cả dao động Zn-O và dao động Cu-O từ Cu₂O, do Cu₂O cũng có các đỉnh hấp thụ đặc trưng trong vùng hồng ngoại này (thường quanh 600-650 cm⁻¹) [39, 40].

Nhìn chung, phổ FTIR của cả hai lớp phủ Z50 và Z30C chủ yếu được quyết định bởi các dao động của mạng lưới silica vô định hình và các nhóm chức bề mặt như hydroxyl và các gốc hữu cơ còn sót lại, cùng với các dấu hiệu của liên kết kim loại-oxy. Sự tương đồng cao giữa hai phổ cho thấy cấu trúc hóa học cơ bản của ma trận kết dính là tương tự nhau giữa hai mẫu.

Tiếp theo để đánh giá chất lượng chống ăn mòn của lớp phủ, các thí nghiệm đánh giá tốc độ ăn mòn của lớp phủ đã được thực hiện.

3.2 ĐÁNH GIÁ TỐC ĐỘ ĂN MÒN CỦA LỚP PHỦ



Hình 3.5 Đồ thị đường cong phân cực của các lớp phủ tích hợp có các hàm lượng Zn khác nhau sau 15 ngày tiếp xúc với NaCl 3,5 wt%

Bảng 3.1 Dữ liệu thu được từ đường cong phân cực của các lớp phủ tích hợp sau 15 ngày ngâm trong NaCl 3,5 wt%

Mẫu	E_{corr} (mV vs Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Z50	-710,83	0,66324	105,45	230,96	13700
Z30C	-585,11	2,2759	84,406	201,87	3282,6
Z40C	-601,51	1,3151	95,284	213,48	6287,9
Z50C	-677,7	1,8233	114,46	209,97	5099,6

Biểu đồ đường cong phân cực ở Hình 3.5 của các mẫu lớp phủ Z50, Z30C, Z40C và Z50C sau 15 ngày ngâm trong môi trường nước biển tại phòng thí nghiệm cung cấp những thông tin định lượng quan trọng về đặc tính ăn mòn và hiệu quả bảo vệ của chúng, qua đó làm sáng tỏ ảnh hưởng của thành phần công thức, đặc biệt là hàm lượng kẽm (Zn) và sự hiện diện của đồng(I) oxit (Cu_2O), lên cơ chế ăn mòn điện hóa.

Các tham số điện hóa thu được ở Bảng 3.1, bao gồm thế ăn mòn (E_{corr}), mật độ dòng ăn mòn (i_{corr}), các hệ số Tafel anodic (β_a) và cathodic (β_c), cùng với điện trở phân cực (R_p), là những chỉ số then chốt để đánh giá toàn diện khả năng chống ăn mòn của vật liệu.

Một cách tổng quan, dựa trên các giá trị mật độ dòng ăn mòn (i_{corr}) – một chỉ số trực tiếp của tốc độ ăn mòn, và điện trở phân cực (R_p) – một đại lượng tỷ lệ nghịch với tốc độ ăn mòn (Bảng 3.1), có thể sắp xếp khả năng chống ăn mòn của các mẫu từ tốt nhất đến kém nhất như sau: Z50 > Z40C > Z50C > Z30C.

- Mẫu Z50 (50 wt% Zn, không chứa Cu_2O) thể hiện mật độ dòng ăn mòn thấp nhất ($i_{\text{corr}} = 0,66324 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) và điện trở phân cực cao nhất ($R_p = 13,700 \Omega \cdot \text{cm}^2$), cho thấy hiệu quả bảo vệ vượt trội nhất sau 15 ngày phơi nhiễm.

- Mẫu Z40C (40 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O) đạt $i_{\text{corr}} = 1,3151 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ và $R_p = 6287,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, thể hiện khả năng chống ăn mòn tốt thứ hai.

- Mẫu Z50C có $i_{\text{corr}} = 1,8233 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ và $R_p = 5099,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,

- Mẫu Z30C cho thấy hiệu quả bảo vệ kém nhất với i_{corr} cao nhất là $2,2759 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ và R_p thấp nhất là $3282,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Xét về thế ăn mòn (E_{corr}), các giá trị thu được lần lượt là -585,11 mV đối với Z30C, -601,51 mV đối với Z40C, -677,7 mV đối với Z50C, và -710,83 mV đối với Z50 (so với điện cực Ag/AgCl). E_{corr} biểu thị xu hướng nhiệt động học của quá trình ăn mòn; giá trị E_{corr} âm hơn cho thấy vật liệu có xu hướng bị oxy hóa (ăn mòn) mạnh hơn [42]. Mẫu Z50, mặc dù có khả năng chống ăn mòn tốt nhất về mặt động học (i_{corr} thấp nhất), lại sở hữu giá trị E_{corr} âm nhất, điều này hoàn toàn phù hợp với bản chất của một lớp phủ giàu kẽm được thiết kế để hoạt động như một cực dương hy sinh, bảo vệ catốt cho nền thép [43].

Sự dịch chuyển E_{corr} về phía âm hơn của Z50 so với các mẫu chứa Cu_2O (Z30C, Z40C, Z50C) cho thấy tính hoạt động điện hóa cao hơn của bề mặt Z50. Trong nhóm các mẫu chứa Cu_2O , E_{corr} có xu hướng trở nên âm hơn khi hàm lượng Zn tăng từ Z30C đến Z50C, phản ánh sự gia tăng tính hy sinh của lớp phủ với nồng độ Zn cao hơn.

Đi sâu phân tích từng mẫu, mẫu Z50 (50 wt% Zn, không Cu_2O) với sự kết hợp giữa thế ăn mòn rất âm và mật độ dòng ăn mòn cực kỳ thấp cùng điện trở phân cực rất cao. Điều này cho thấy mặc dù có một lực thúc nhiệt động học lớn cho quá trình ăn mòn của kẽm, tốc độ thực tế của quá trình này lại bị kìm hãm một cách hiệu quả. Có thể giải thích điều này bằng sự hình thành một lớp sản phẩm ăn mòn của kẽm (ví dụ: ZnO , $Zn(OH)_2$, các muối kẽm hydroxyclorea như simonkolleite, hoặc hydrozincite) rất dày đặc, có độ bám dính tốt và khả năng bảo vệ cao trên bề mặt lớp phủ sau 15 ngày ngâm trong nước biển. Lớp sản phẩm này hoạt động như một rào cản vật lý, ngăn cản sự tiếp cận của các tác nhân ăn mòn từ môi trường đến bề mặt kẽm còn hoạt động, đồng thời có thể làm giảm diện tích bề mặt hoạt động cho cả phản ứng anodic (hòa tan kẽm) và phản ứng cathodic (thường là khử oxy trong môi trường trung tính) [44, 45].

Các giá trị hệ số Tafel, với $\beta_a = 105,45$ mV/dec và $\beta_c = 230,96$ mV/dec, cho thấy phản ứng anodic có thể bị kiểm soát bởi quá trình chuyển điện tích, trong khi giá trị β_c tương đối cao gợi ý rằng phản ứng cathodic bị phân cực đáng kể, có thể do sự hình thành lớp sản phẩm ăn mòn cản trở quá trình khuếch tán oxy hoặc làm giảm số vị trí hoạt động cho phản ứng khử oxy [46].

Ngược lại, mẫu Z30C (30 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O) thể hiện các đặc tính điện hóa kém nhất. Mặc dù có E_{corr} dương nhất (-585,11 mV), cho thấy xu hướng ăn mòn nhiệt động học thấp hơn so với các mẫu khác, nhưng mật độ dòng ăn mòn i_{corr}

lại cao nhất và điện trở phân cực R_p thấp nhất. Điều này chỉ ra rằng tốc độ ăn mòn thực tế của Z30C là nhanh nhất. Lý do có thể được giải thích là:

Thứ nhất là hàm lượng Zn thấp (30 wt%) có thể không đủ để hình thành một lớp sản phẩm ăn mòn bảo vệ liên tục và hiệu quả, hoặc không đủ để cung cấp khả năng bảo vệ catốt kéo dài nếu lớp phủ bị khuyết tật.

Thứ hai là sự hiện diện của 5 wt% Cu_2O , một vật liệu bán dẫn và có tính quý hơn Zn, trong một ma trận có hàm lượng Zn thấp có thể dẫn đến việc hình thành các pin vi mô galvanic, làm tăng tốc độ hòa tan của Zn [47].

Các giá trị β_a (84,406 mV/dec) và β_c (201,87 mV/dec) của Z30C, đặc biệt là β_a thấp hơn so với Z50, có thể phản ánh một cơ chế hòa tan Zn ít bị cản trở hơn.

Mẫu Z40C (40 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O) cho thấy hiệu quả bảo vệ được cải thiện đáng kể so với Z30C, với i_{corr} giảm xuống $1,3151 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ và R_p tăng lên $6287,9 \Omega.\text{cm}^2$. E_{corr} của Z40C (-601,51 mV) nằm giữa Z30C và Z50C. Kết quả này cho thấy việc tăng hàm lượng Zn từ 30 wt% lên 40 wt% (trong khi vẫn giữ 5 wt% Cu_2O) đã có tác động tích cực đến khả năng chống ăn mòn. Có thể ở hàm lượng 40 wt% Zn, lớp phủ đạt được sự cân bằng tốt hơn giữa khả năng hình thành lớp sản phẩm ăn mòn bảo vệ và tính liên tục của pha kẽm. Đây là mẫu có hiệu suất tốt nhất trong số các mẫu chứa Cu_2O .

Đối với mẫu Z50C (50 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O), mặc dù có hàm lượng Zn cao tương tự Z50, nhưng các thông số điện hóa lại cho thấy khả năng chống ăn mòn kém hơn Z50 và cả Z40C. Cụ thể, i_{corr} của Z50C ($1,8233 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) cao hơn và R_p ($5099,6 \Omega.\text{cm}^2$) thấp hơn so với Z50 và Z40C. E_{corr} của Z50C (-677,7 mV) âm hơn Z40C, phản ánh tính hoạt động cao hơn do hàm lượng Zn lớn.

Giá trị β_a cao nhất (114,46 mV/dec) trong số các mẫu được khảo sát có thể chỉ ra rằng quá trình hòa tan anodic của Zn trong Z50C diễn ra với động học nhanh hơn. Sự suy giảm hiệu quả bảo vệ của Z50C so với Z50 (cùng hàm lượng 50 wt% Zn nhưng Z50 không có Cu_2O) là một điểm rất đáng lưu ý. Điều này cho thấy rằng việc bổ sung 5 wt% Cu_2O vào công thức chứa 50 wt% Zn đã có tác động bất lợi đến khả năng chống ăn mòn của lớp phủ sau 15 ngày trong nước biển. Cu_2O , với tính chất bán dẫn và thế điện cực dương hơn Zn, có thể tạo ra vô số các pin vi mô ăn mòn với các hạt Zn xung quanh, đặc biệt nếu sự phân tán của Cu_2O không đồng đều hoặc nếu tính dẫn điện của ma trận cho phép các tương tác này xảy ra hiệu quả. Những pin vi mô này có thể làm tăng tốc độ hòa tan cục bộ của Zn, phá vỡ tính liên

tục của lớp sản phẩm ăn mòn kẽm bảo vệ, hoặc tạo ra các sản phẩm ăn mòn hỗn hợp có tính bảo vệ kém hơn.

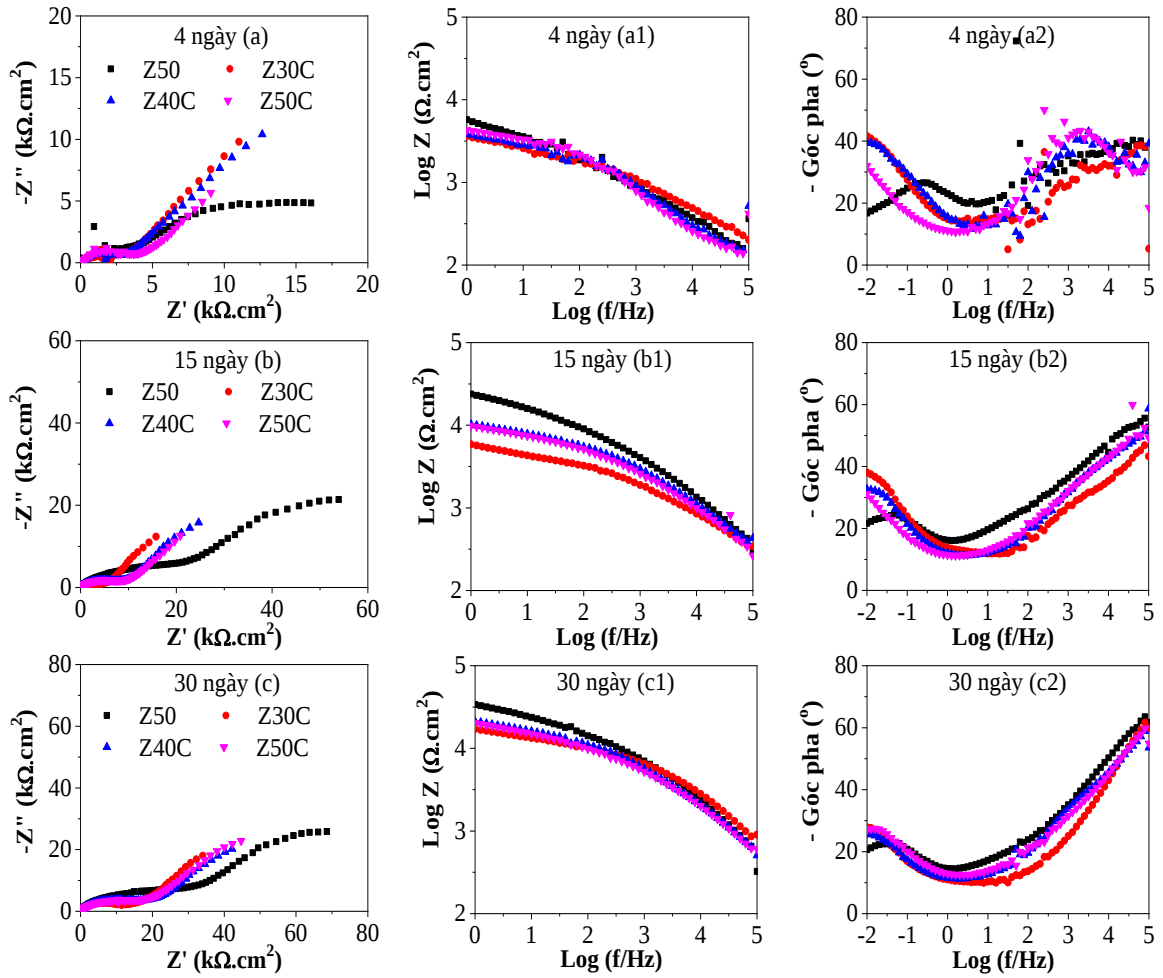
Khi phân tích ảnh hưởng của hàm lượng Zn trong nhóm các mẫu chứa Cu_2O (Z30C, Z40C, Z50C), có thể thấy một xu hướng không tuyến tính. Tốc độ ăn mòn (icorr) giảm khi tăng Zn từ 30 wt% (Z30C) lên 40 wt% (Z40C), nhưng sau đó lại tăng lên khi hàm lượng Zn đạt 50 wt% (Z50C). Điều này cho thấy tồn tại một hàm lượng Zn tối ưu (khoảng 40 wt% trong trường hợp này) khi kết hợp với 5 wt% Cu_2O để đạt được khả năng chống ăn mòn tốt nhất.

Ở hàm lượng Zn thấp (Z30C), lớp phủ có thể không đủ khả năng bảo vệ hy sinh hoặc không hình thành được lớp sản phẩm ăn mòn đủ dày và kín khít. Ở hàm lượng Zn rất cao cùng với Cu_2O (Z50C), các tương tác bất lợi như đã đề cập ở trên có thể trở nên chiếm ưu thế, làm giảm hiệu quả bảo vệ so với trường hợp 40 wt% Zn.

Các giá trị hệ số Tafel β_a và β_c cung cấp thêm thông tin về cơ chế kiểm soát các phản ứng điện hóa. Giá trị β_a dao động từ 84 đến 115 mV/dec, trong khi β_c dao động từ 200 đến 230 mV/dec. Sự thay đổi trong β_a có thể phản ánh sự khác biệt trong cơ chế hòa tan anodic của Zn hoặc bề mặt hoạt động của điện cực. Các giá trị β_c cao và tương đối ổn định hơn giữa các mẫu cho thấy phản ứng cathodic (chủ yếu là khử oxy) có thể bị kiểm soát bởi quá trình khuếch tán hoặc bị ức chế đáng kể bởi các lớp bề mặt [46].

Tóm lại, kết quả phân tích đường cong phân cực sau 15 ngày ngâm nước biển cho thấy lớp phủ Z50 (50 wt% Zn, không Cu_2O) thể hiện khả năng chống ăn mòn vượt trội nhất, có thể do sự hình thành lớp sản phẩm ăn mòn kẽm dày đặc và bảo vệ tốt. Trong khi đó, việc bổ sung 5 wt% Cu_2O vào các lớp phủ chứa kẽm cho thấy những ảnh hưởng phức tạp: ở hàm lượng Zn thấp (30 wt%), hiệu quả bảo vệ là kém nhất; ở hàm lượng Zn trung bình (40 wt% - mẫu Z40C), đạt được sự cân bằng tối ưu và khả năng chống ăn mòn tốt thứ hai; tuy nhiên, ở hàm lượng Zn cao (50 wt% - mẫu Z50C), sự kết hợp với Cu_2O lại làm giảm hiệu quả bảo vệ so với mẫu Z50 tương ứng không chứa Cu_2O , có khả năng do các hiệu ứng galvanic bất lợi hoặc sự thay đổi trong tính chất của lớp sản phẩm ăn mòn.

3.3 ĐÁNH GIÁ PHỔ TỔNG TRỞ ĐIỆN HÓA



Hình 3.6 Đồ thị Nyquist (a) và Bode (b) và (c) của các lớp phủ tích hợp sau 30 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5 wt%.

Phổ tổng trở kháng điện hóa (EIS) là một kỹ thuật điện hóa không phá hủy, được ứng dụng rộng rãi để đánh giá hiệu quả bảo vệ của các lớp phủ chống ăn mòn và tìm hiểu cơ chế ăn mòn kim loại [20], thông qua việc áp một tín hiệu xoay chiều biên độ nhỏ và ghi nhận đáp ứng dòng qua một dải tần số, từ đó thu được biểu đồ Nyquist và Bode, cung cấp thông tin về tính chất rào cản, tốc độ ăn mòn và cơ chế liên quan.

Sau 4 ngày ngâm mẫu, các biểu đồ Nyquist (Hình a, b và c), mẫu Z50 và mẫu Z30C cho thấy bán kính vòng cung lớn và tương đối tương đồng nhau, ngụ ý điện trở chuyển điện tích (R_{ct}) và/hoặc điện trở lớp phủ (R_c) cao, thể hiện khả năng bảo vệ ban đầu tốt [43], ngược lại, mẫu Z40C có bán kính vòng cung nhỏ hơn đáng kể, và đặc biệt mẫu Z50C thể hiện bán kính vòng cung nhỏ nhất, cho thấy khả năng bảo vệ ban đầu kém nhất trong số các mẫu được khảo sát. Tương ứng trên biểu đồ Bode độ lớn, giá trị mô đun tổng trở ở tần số thấp ($|Z|_{10\text{mHz}}$) của Z50 và Z30C đạt giá trị cao, xấp xỉ nhau và vượt trội so với Z40C và Z50C; giá trị $|Z|_{10\text{mHz}}$ cao thường là

chỉ dấu cho một lớp phủ bảo vệ hiệu quả [4]. Biểu đồ Bode góc pha cho thấy Z50 và Z30C có đỉnh pha rộng và giá trị góc pha cực đại cao hơn, trải ở vùng tần số trung bình, đặc trưng cho tính chất điện dung tốt của lớp phủ còn khá nguyên vẹn [48], trong khi Z40C và nhất là Z50C có đỉnh pha thấp hơn và hẹp hơn, cho thấy tính chất rào cản kém hơn. Mẫu Z50C, mặc dù có hàm lượng kẽm cao nhất tương tự Z50, lại cho thấy hiệu suất ban đầu kém nhất khi có thêm 5 wt% Cu_2O .

Đến ngày ngâm thứ 15, sự khác biệt về hiệu suất bảo vệ giữa các mẫu trở nên rõ rệt. Mẫu Z50 thể hiện ưu thế vượt trội với việc duy trì được bán kính vòng cung Nyquist lớn nhất, cho thấy khả năng chống ăn mòn bền bỉ nhất; giá trị $|Z|_{10\text{mHz}}$ của Z50 trên biểu đồ Bode cũng cao hơn hẳn so với các mẫu còn lại, và đường cong pha vẫn duy trì được một vùng điện dung rộng với góc pha cực đại cao. Ngược lại, mẫu Z30C đã suy giảm đáng kể, bán kính vòng cung Nyquist co lại rõ rệt, giá trị $|Z|_{10\text{mHz}}$ giảm mạnh, và đỉnh pha trở nên thấp và hẹp hơn, cho thấy sự xâm nhập của chất điện giải và bắt đầu quá trình ăn mòn [49]. Các mẫu Z40C và Z50C thể hiện sự suy giảm hơn nữa, với bán kính vòng cung Nyquist rất nhỏ, giá trị $|Z|_{10\text{mHz}}$ rất thấp, và đường cong pha gần như không còn cho thấy đặc tính bảo vệ điện dung đáng kể, phản ánh sự mất tính chất rào cản và sự gia tăng mạnh mẽ của các quá trình ăn mòn [7]. Đặc biệt, mẫu Z50C tiếp tục là mẫu có hiệu suất kém nhất.

Đến ngày ngâm thứ 30, xu hướng quan sát được ở ngày thứ 15 càng được khẳng định. Mẫu Z50 tiếp tục là mẫu duy nhất còn duy trì được một vòng cung Nyquist tương đối rõ ràng và có bán kính lớn nhất, mặc dù cũng đã suy giảm so với các thời điểm trước; giá trị $|Z|_{10\text{mHz}}$ của Z50 vẫn cao hơn đáng kể so với các mẫu còn lại, và biểu đồ pha vẫn cho thấy sự hiện diện của một hằng số thời gian ở tần số trung bình, đặc trưng cho lớp phủ. Trong khi đó, mẫu Z30C đã bị suy giảm rất nặng, vòng cung Nyquist rất nhỏ, giá trị $|Z|_{10\text{mHz}}$ giảm xuống mức rất thấp. Các mẫu Z40C và Z50C gần như đã mất hoàn toàn khả năng bảo vệ; biểu đồ Nyquist của chúng chỉ còn là những đường cong rất nhỏ, gần như tiệm cận với điểm gốc hoặc thể hiện đặc tính điện trở ở tần số thấp, và giá trị $|Z|_{10\text{mHz}}$ cũng như góc pha đều ở mức rất thấp, cho thấy chất điện giải đã dễ dàng tiếp cận bề mặt kim loại và quá trình ăn mòn diễn ra mạnh mẽ [30]. Một lần nữa, mẫu Z50C nằm trong nhóm có hiệu suất kém nhất.

Từ những phân tích trên, có thể thấy vai trò của kẽm là rất quan trọng trong việc bảo vệ chống ăn mòn. Mẫu Z50 (50 wt% Zn, không Cu_2O) với hàm lượng kẽm cao và không có sự hiện diện của Cu_2O đã cho thấy hiệu quả bảo vệ catốt và rào cản vượt trội và bền bỉ nhất qua cả ba thời điểm khảo sát [50]. Các sản phẩm ăn mòn

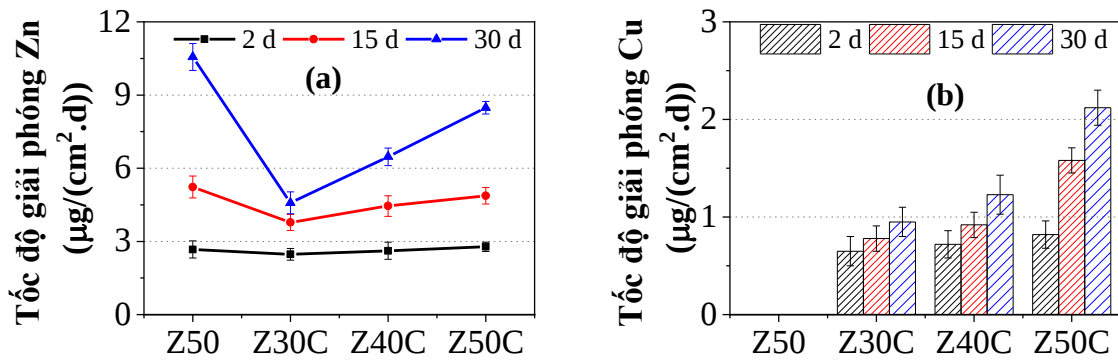
của kẽm có thể đã góp phần vào việc bịt kín các lỗ xốp, làm chậm quá trình suy giảm [51]. Ngược lại, việc bổ sung 5 wt% Cu_2O vào các công thức sơn đường như không mang lại lợi ích bảo vệ, thậm chí còn có thể gây tác động tiêu cực trong hệ sơn ethyl silicate chế tạo bằng phương pháp sol-gel này. Mẫu Z30C (30 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O) mặc dù có hiệu suất ban đầu tốt, tương đương Z50, nhưng lại suy giảm nhanh chóng, cho thấy hàm lượng kẽm 30 wt% có thể không đủ để duy trì bảo vệ lâu dài khi có mặt Cu_2O , hoặc Cu_2O đã thúc đẩy sự tiêu thụ kẽm. Đáng chú ý nhất là trường hợp của mẫu Z50C (50 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O); mặc dù có hàm lượng kẽm cao tương tự mẫu Z50 hoạt động tốt nhất, nhưng sự có mặt của 5 wt% Cu_2O lại khiến cho mẫu này trở thành một trong những mẫu có hiệu suất kém nhất ngay từ đầu và xuyên suốt quá trình thử nghiệm. Điều này cho thấy rằng Cu_2O trong điều kiện cụ thể của công thức này (có thể do kích thước hạt, sự phân tán, hoặc tương tác với ma trận silicate và các hạt kẽm) đã không phát huy vai trò cải thiện tính chất rào cản hay ổn định sản phẩm ăn mòn của kẽm như kỳ vọng [13], mà có thể đã tạo ra các cặp galvanic cục bộ không mong muốn, thúc đẩy sự hòa tan của kẽm hoặc cản trở sự hình thành lớp sản phẩm ăn mòn kẽm có tính bảo vệ, hoặc làm giảm tính toàn vẹn của màng phủ [12]. Mẫu Z40C (40 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O) với hàm lượng kẽm trung bình và có Cu_2O cũng cho hiệu suất kém.

Tóm lại, kết quả phân tích EIS cho thấy mẫu Z50 (50 wt% Zn, không Cu_2O) có khả năng bảo vệ chống ăn mòn vượt trội và ổn định nhất trong môi trường NaCl 3,5 wt% qua 30 ngày. Việc bổ sung 5 wt% Cu_2O vào các công thức sơn ethyl silicate giàu kẽm được điều chế bằng phương pháp sol-gel trong nghiên cứu này dường như không cải thiện, mà còn có khả năng làm suy giảm hiệu quả bảo vệ, đặc biệt rõ rệt ở mẫu Z50C. Để hiểu rõ hơn về cơ chế cụ thể, việc phân tích chi tiết hơn bằng cách mô hình hóa dữ liệu EIS với mạch điện tương đương (EEC) là cần thiết. Tuy nhiên, phân tích định tính ở trên cũng đã chỉ ra xu hướng rõ ràng về hiệu quả bảo vệ của các công thức sơn.

3.4 ĐÁNH GIÁ TỐC ĐỘ GIẢI PHÓNG KIM LOẠI

Việc xác định hàm lượng Zn và Cu giải phóng ra khỏi bề mặt lớp phủ trong phòng thí nghiệm có thể phần nào giúp hiểu rõ hơn về cách thức các lớp phủ chống lại sự bám bẩn và dự đoán khả năng chống bám bẩn của bề mặt các lớp phủ tích hợp trong môi trường nước biển

3.4.1 Tốc độ giải phóng Zn



Hình 3.7 Tốc độ giải phóng Zn (a) và Cu (b) của các lớp phủ tích hợp trong 30 ngày ngâm trong nước biển trong phòng thí nghiệm

Việc phân tích tốc độ giải phóng kẽm (Zn) từ các lớp phủ ethyl silicate chứa các hàm lượng Zn và đồng(I) oxit (Cu_2O) khác nhau, sau khi ngâm trong môi trường nước biển được thực hiện tại phòng thí nghiệm qua các khoảng thời gian 2, 15 và 30 ngày, giúp cung cấp thông tin về động học giải phóng và ảnh hưởng của thành phần công thức đến cơ chế này, một yếu tố then chốt quyết định hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn hoặc khả năng chống hà của lớp phủ.

Nhìn chung, dữ liệu tốc độ giải phóng Zn từ tất cả các mẫu sơn (Z50, Z30C, Z40C và Z50C) ở Hình 3.7a đều cho thấy một xu hướng biến đổi theo thời gian ngâm, không phải là một quá trình giải phóng tuyến tính hay giảm dần ngay từ đầu, mà thay vào đó, biểu hiện một sự gia tăng tốc độ giải phóng từ ngày thứ 2 đến ngày thứ 30 đối với tất cả các mẫu được khảo sát, mặc dù mức độ gia tăng có sự khác biệt đáng kể giữa các công thức.

Giai đoạn giải phóng ban đầu, sau 2 ngày ngâm, ghi nhận tốc độ giải phóng Zn tương đối thấp và khá tương đồng giữa các mẫu, dao động trong khoảng hẹp từ $2,47 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ đối với Z30C đến $2,78 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ đối với Z50C; mẫu Z50 có tốc độ $2,67 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ và Z40C là $2,62 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$. Sự giải phóng ở giai đoạn đầu này thường được quy cho sự hòa tan của các hạt pigment nằm gần hoặc ngay trên bề mặt lớp phủ, hoặc sự rửa trôi các thành phần dễ hòa tan được hình thành trong quá trình chế tạo hoặc lưu trữ mẫu, và các giá trị gần nhau có thể phản ánh một trạng thái bề mặt ban đầu tương tự hoặc một cơ chế giải phóng bề mặt chung trước khi có sự thay đổi đáng kể trong cấu trúc khối của lớp phủ.

Tuy nhiên, khi thời gian ngâm kéo dài đến 15 ngày, sự khác biệt giữa các mẫu trở nên rõ ràng hơn, với tất cả các mẫu đều cho thấy sự gia tăng tốc độ giải

phóng Zn so với ngày thứ 2. Cụ thể, mẫu Z50 đạt $5,23 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$, mẫu Z50C đạt $4,87 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$, mẫu Z40C đạt $4,45 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$, và mẫu Z30C vẫn duy trì tốc độ thấp nhất ở $3,78 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$. Xu hướng này tiếp tục được khuếch đại ở ngày thứ 30, với tốc độ giải phóng Zn tăng mạnh mẽ hơn nữa: Z50 đạt giá trị cao nhất là $10,56 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$, tiếp theo là Z50C với $8,48 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$, Z40C với $6,47 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$, và Z30C với $4,58 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$.

Sự gia tăng liên tục và đáng kể của tốc độ giải phóng Zn theo thời gian ngâm đối với tất cả các mẫu, đặc biệt là sự tăng tốc mạnh mẽ từ ngày 15 đến ngày 30, là một đặc điểm nổi bật của hệ thống lớp phủ này, gợi ý về một cơ chế giải phóng không chỉ đơn thuần dựa trên khuếch tán qua một lớp phủ tĩnh mà còn liên quan đến sự thay đổi động học của bản thân lớp phủ hoặc bề mặt pigment theo thời gian trong môi trường ăn mòn [52].

Phân tích chi tiết từng mẫu cho thấy những đặc điểm riêng biệt. Mẫu Z50, chứa 50 wt% Zn và không có Cu_2O , thể hiện sự gia tăng tốc độ giải phóng Zn một cách ấn tượng nhất, từ $2,67 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$ ban đầu lên đến $10,56 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$ sau 30 ngày, đây là giá trị cao nhất trong tất cả các mẫu và ở tất cả các thời điểm. Sự tăng tốc liên tục này có thể là kết quả của nhiều yếu tố đồng thời: thứ nhất, hàm lượng Zn cao (50 wt%) cung cấp một nguồn dự trữ lớn các hạt Zn; thứ hai, trong môi trường nước biển, các hạt Zn trên bề mặt và gần bề mặt sẽ bị ăn mòn, tạo thành các sản phẩm ăn mòn như kẽm hydroxit, kẽm clorua hoặc kẽm hydroxyclozua. Các sản phẩm này có thể hòa tan một phần hoặc bị rửa trôi, làm lộ ra các lớp hạt Zn mới bên dưới, từ đó duy trì hoặc tăng tốc độ giải phóng. Hơn nữa, sự trương nở hoặc thủy phân từ từ của ma trận ethyl silicate trong nước biển có thể làm tăng độ xốp và tính thấm của lớp phủ theo thời gian, tạo điều kiện thuận lợi hơn cho sự xâm nhập của nước biển và sự di chuyển của các ion Zn ra môi trường bên ngoài [53].

Sự gia tăng đáng kể tốc độ giải phóng ở mẫu Z50 cũng có thể phản ánh sự phát triển của các vi kênh hoặc đường dẫn thông qua ma trận do quá trình ăn mòn của các hạt Zn tạo ra, làm tăng diện tích bề mặt hiệu dụng của Zn tiếp xúc với môi trường. Ngược lại, mẫu Z30C, với hàm lượng Zn thấp nhất (30 wt%) và có sự hiện diện của 5 wt% Cu_2O , luôn cho thấy tốc độ giải phóng Zn thấp nhất ở cả ba thời điểm ($2,47$, $3,78$, và $4,58 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$ tương ứng). Mặc dù tốc độ giải phóng cũng tăng theo thời gian, nhưng mức độ tăng ít hơn nhiều so với Z50. Hàm lượng Zn thấp hơn rõ ràng là một yếu tố giới hạn chính. Ngoài ra, sự có mặt của Cu_2O có thể ảnh hưởng đến cấu trúc vi mô của lớp phủ; các hạt Cu_2O có thể chiếm chỗ trong các lỗ xốp hoặc làm thay đổi tính thấm của ma trận ethyl silicate. Cũng có khả năng các sản phẩm ăn mòn của Cu_2O hoặc chính Cu_2O tạo ra một rào cản vật lý, làm chậm

quá trình giải phóng Zn [54]. Tổng hàm lượng pigment trong Z30C (ước tính khoảng 35 wt% nếu chỉ tính Zn và Cu_2O) cũng thấp hơn Z50 (50 wt%), điều này có thể dẫn đến một ma trận kết dính tương đối dày hơn giữa các hạt pigment, làm giảm tốc độ giải phóng.

Mẫu Z40C (40 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O) thể hiện giá trị trung gian, với tốc độ giải phóng Zn (2,62, 4,45, và 6,47 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$) cao hơn Z30C nhưng thấp hơn Z50C và Z50, phù hợp với hàm lượng Zn trung bình của nó trong nhóm. Tương tự như các mẫu khác, Z40C cũng cho thấy sự tăng tốc độ giải phóng Zn theo thời gian ngâm. Mẫu Z50C, chứa 50 wt% Zn và 5 wt% Cu_2O , ban đầu có tốc độ giải phóng Zn cao nhất sau 2 ngày (2,78 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$), nhưng ở các thời điểm 15 và 30 ngày, tốc độ giải phóng của nó (4,87 và 8,48 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$) thấp hơn so với mẫu Z50 (không chứa Cu_2O). Điều này đặc biệt thú vị khi so sánh trực tiếp Z50 và Z50C, cả hai đều có hàm lượng Zn là 50 wt%. Sự hiện diện của 5 wt% Cu_2O trong Z50C dường như có tác dụng làm giảm nhẹ tốc độ giải phóng Zn trong dài hạn so với Z50.

Có một số giải thích cho hiện tượng này: các hạt Cu_2O có thể làm thay đổi cấu trúc lỗ xốp của lớp phủ, ví dụ như làm giảm kích thước lỗ trung bình hoặc độ kết nối giữa các lỗ, từ đó cản trở sự khuếch tán của ion Zn [54]. Cũng có thể các sản phẩm ăn mòn của Cu_2O (ví dụ, CuCl_2^- hoặc các hợp chất đồng ít tan khác) lắng đọng trong các lỗ xốp hoặc trên bề mặt hạt Zn, tạo thành một lớp rào cản. Một khả năng khác là tổng hàm lượng pigment trong Z50C (khoảng 55 wt%) cao hơn Z50 (50 wt%), điều này có thể dẫn đến sự khác biệt trong tỷ lệ pigment so với chất kết dính (PVC - Pigment Volume Concentration) và do đó ảnh hưởng đến tính toàn vẹn của ma trận và các đường dẫn giải phóng. Các tương tác điện hóa giữa Zn và Cu_2O cũng có thể phức tạp; mặc dù Zn là kim loại hoạt động hơn và được kỳ vọng sẽ ăn mòn ưu tiên, sự hiện diện của một pha thứ hai (Cu_2O) có thể làm thay đổi động học tổng thể của quá trình ăn mòn và hòa tan của Zn trong một ma trận phức hợp [55].

Khi xem xét ảnh hưởng của hàm lượng Zn trong các mẫu chứa Cu_2O (Z30C, Z40C, Z50C), một mối tương quan rõ ràng được quan sát: tốc độ giải phóng Zn tăng lên khi hàm lượng Zn tăng từ 30 wt% đến 40 wt% và tiếp tục lên 50 wt% ở tất cả các thời điểm khảo sát. Điều này hoàn toàn phù hợp với logic rằng việc tăng lượng pigment hoạt động (Zn) trong lớp phủ sẽ cung cấp một nguồn lớn hơn cho quá trình giải phóng, cũng như tăng xác suất hình thành các đường dẫn kết nối giữa các hạt Zn và bề mặt tiếp xúc với nước biển. Mối quan hệ này nhấn mạnh vai trò chủ đạo của nồng độ Zn trong việc kiểm soát lượng ion Zn được giải phóng ra môi trường. Tuy nhiên, sự gia tăng tốc độ giải phóng không hoàn toàn tỷ lệ tuyến tính với phần trăm trọng lượng Zn, cho thấy

các yếu tố khác như cấu trúc vi mô của lớp phủ, sự phân bố kích thước hạt, và mức độ xốp của ma trận cũng đóng vai trò quan trọng.

Cơ chế giải thích cho xu hướng chung về sự gia tăng tốc độ giải phóng Zn theo thời gian đối với tất cả các mẫu cần được xem xét kỹ hơn. Trong nhiều hệ thống lớp phủ giải phóng có kiểm soát, người ta thường kỳ vọng tốc độ giải phóng sẽ giảm dần theo thời gian khi các lớp bề mặt của pigment bị cạn kiệt và chiều dài đường khuếch tán cho các ion tăng lên (kiểm soát bởi khuếch tán theo định luật Fick) [56]. Tuy nhiên, hiện tượng tăng tốc độ giải phóng như quan sát ở đây cho thấy một cơ chế phức tạp hơn. Sự thủy phân chậm của ma trận ethyl silicate trong môi trường nước biển là một yếu tố tất yếu. TEOS (tetraethyl orthosilicate) sau khi thủy phân và ngưng tụ tạo thành mạng lưới Si-O-Si. Mạng lưới này có thể tiếp tục bị thủy phân từ từ khi tiếp xúc lâu dài với nước, dẫn đến sự phá vỡ một số liên kết Si-O-Si, làm tăng độ xốp, trương nở hoặc thậm chí là xói mòn nhẹ bề mặt ma trận [27]. Quá trình này sẽ liên tục làm lộ ra các hạt Zn mới nằm sâu hơn trong lớp phủ, do đó duy trì hoặc tăng tốc độ giải phóng. Hơn nữa, bản thân quá trình ăn mòn của Zn cũng có thể góp phần vào việc này. Khi Zn hòa tan, nó để lại các khoảng trống hoặc làm tăng tính thấm cục bộ của ma trận xung quanh [57]. Các sản phẩm ăn mòn của Zn, tùy thuộc vào bản chất hóa học và tính hòa tan của chúng trong nước biển, có thể hoặc là hòa tan và khuếch tán đi, hoặc tạo thành một lớp xốp không bảo vệ hoàn toàn, hoặc bị bong ra do tác động cơ học của dòng chảy hoặc do sự thay đổi thể tích [58].

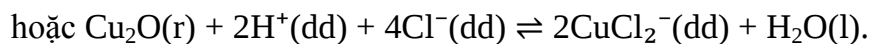
Nếu các sản phẩm ăn mòn có tính xốp và dễ bong tróc, chúng sẽ không thể tạo thành một lớp rào cản hiệu quả để làm chậm quá trình giải phóng Zn từ các lớp bên dưới. Thay vào đó, sự loại bỏ các sản phẩm ăn mòn hoặc sự mở rộng của các vùng ăn mòn có thể làm tăng diện tích bề mặt hoạt động của Zn. Các nghiên cứu về cơ chế giải phóng từ các lớp phủ chứa kẽm thường đề cập đến sự hình thành các sản phẩm như ZnO , Zn(OH)_2 , và các muối phức tạp hơn như simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$) trong môi trường chứa clorua [59]. Tính chất của lớp sản phẩm ăn mòn này (độ dày, độ xốp, độ bám dính) sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến động học giải phóng tiếp theo. Sự gia tăng tốc độ giải phóng theo thời gian ngầm cho thấy rằng các yếu tố làm tăng diện tích tiếp xúc của Zn với môi trường hoặc làm tăng tính thấm của ma trận đang chiếm ưu thế so với các yếu tố có thể gây ra sự thụ động hóa hoặc hình thành lớp rào cản khuếch tán [60].

Tóm lại, tốc độ giải phóng Zn từ các lớp phủ ethyl silicate này là một quá trình động học phức tạp, bị ảnh hưởng mạnh mẽ bởi hàm lượng Zn ban đầu, sự hiện

diện của Cu_2O và đặc biệt là sự thay đổi của lớp phủ theo thời gian ngâm trong nước biển, dẫn đến một xu hướng tăng tốc độ giải phóng trong khoảng thời gian 30 ngày khảo sát. Những kết quả này có ý nghĩa quan trọng trong việc thiết kế và tối ưu hóa thành phần lớp phủ để đạt được tốc độ giải phóng mong muốn và duy trì hiệu quả bảo vệ trong thời gian dài.

3.4.2 Tốc độ giải phóng Cu

Việc phân tích tốc độ giải phóng đồng (Cu) từ các lớp phủ composite trên nền ethyl silicate, có chứa các hàm lượng kẽm (Zn) và đồng(I) oxit (Cu_2O) khác nhau, sau các chu kỳ ngâm trong nước biển mô phỏng tại phòng thí nghiệm trong 2, 15 và 30 ngày, cung cấp những thông tin thiết yếu về động học giải phóng của một trong những hợp chất chống hà phổ biến nhất, Cu_2O , và làm sáng tỏ ảnh hưởng tương tác của các thành phần khác trong lớp phủ đến hiệu suất giải phóng này. Cu_2O được biết đến rộng rãi với vai trò là một tác nhân chống hà hiệu quả, cơ chế hoạt động chủ yếu dựa trên sự giải phóng từ từ các ion đồng vào môi trường nước xung quanh bề mặt được bảo vệ, gây độc cho các sinh vật hà bám. Quá trình giải phóng ion đồng từ Cu_2O trong nước biển là một phản ứng hóa học phức tạp, chủ yếu liên quan đến sự hòa tan của Cu_2O do tương tác với các ion clorua (Cl^-) có nồng độ cao trong nước biển, tạo thành các phức chất đồng(I) clorua hòa tan như CuCl và CuCl_2^- [61], ví dụ qua phản ứng:



Tốc độ của quá trình hòa tan này bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố, bao gồm pH của môi trường, nồng độ muối và clorua, nhiệt độ, tốc độ dòng chảy của nước, kích thước hạt và diện tích bề mặt riêng của Cu_2O , cũng như bản chất và cấu trúc của chất kết dính (binder) bao quanh các hạt Cu_2O và tỷ lệ thể tích của pigment (PVC) trong lớp phủ. Việc kiểm soát tốc độ giải phóng Cu là cực kỳ quan trọng, không chỉ để đảm bảo hiệu quả chống hà kéo dài mà còn để giảm thiểu các tác động tiêu cực đến môi trường do nồng độ đồng quá cao. Kết quả phân tích cả ba mẫu (Z30C, Z40C, và Z50C), đều chứa 5 wt% Cu_2O , đều thể hiện sự giải phóng đồng ra môi trường nước biển. Một xu hướng chung và đáng chú ý được quan sát là tốc độ giải phóng Cu từ các mẫu này đều tăng dần theo thời gian ngâm từ 2 ngày đến 30 ngày, một hiện tượng tương tự như đã quan sát được đối với tốc độ giải phóng Zn từ chính các mẫu này. Cụ thể hơn, khi so sánh giữa ba mẫu chứa Cu_2O , tốc độ giải phóng Cu có mối tương quan thuận với hàm lượng Zn có trong lớp phủ: Z50C (50

wt% Zn) luôn có tốc độ giải phóng Cu cao nhất, tiếp theo là Z40C (40 wt% Zn), và cuối cùng là Z30C (30 wt% Zn) có tốc độ giải phóng Cu thấp nhất ở mọi thời điểm.

Phân tích sâu hơn từng mẫu chứa Cu_2O cho thấy, đối với mẫu Z30C (30 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O), tốc độ giải phóng Cu tăng từ từ, bắt đầu ở $0,65 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$ sau 2 ngày, tăng lên $0,78 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$ sau 15 ngày, và đạt $0,95 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$ sau 30 ngày. Đây là các giá trị giải phóng Cu thấp nhất trong nhóm các mẫu có chứa Cu_2O . Hàm lượng Zn tương đối thấp trong mẫu này (và do đó là tổng hàm lượng pigment thấp nhất, khoảng 35 wt%) có thể dẫn đến một ma trận silicate tương đối dày đặc hơn hoặc có độ xốp thấp hơn, từ đó hạn chế sự tiếp cận của nước biển với các hạt Cu_2O và làm chậm quá trình khuếch tán của các ion đồng hòa tan ra ngoài.

Mẫu Z40C (40 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O) thể hiện tốc độ giải phóng Cu ở mức trung gian: $0,72 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$ sau 2 ngày, $0,92 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$ sau 15 ngày, và $1,23 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$ sau 30 ngày. Sự gia tăng hàm lượng Zn (và do đó tổng hàm lượng pigment tăng lên khoảng 45 wt%) so với Z30C dường như đã tạo điều kiện thuận lợi hơn cho việc giải phóng Cu, có thể thông qua việc hình thành một cấu trúc lớp phủ có độ xốp cao hơn hoặc tăng khả năng tiếp xúc của Cu_2O với môi trường [60]. Mẫu Z50C (50 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O) cho thấy tốc độ giải phóng Cu cao nhất và có sự gia tăng đáng kể nhất theo thời gian: từ $0,82 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$ sau 2 ngày, tăng mạnh lên $1,58 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$ sau 15 ngày, và đạt $2,12 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$ sau 30 ngày. Với tổng hàm lượng pigment cao nhất (khoảng 55 wt%), lớp phủ Z50C có thể sở hữu một cấu trúc mạng lưới mở hơn, cho phép nước biển dễ dàng xâm nhập sâu vào bên trong và tương tác với các hạt Cu_2O .

Mặc dù hàm lượng Cu_2O là như nhau (5 wt%) trong cả ba mẫu Z30C, Z40C và Z50C, tốc độ giải phóng Cu lại tăng lên rõ rệt khi hàm lượng Zn trong lớp phủ tăng. Điều này cho thấy một tác động gián tiếp nhưng đáng kể của Zn lên quá trình giải phóng Cu. Một số cơ chế có thể giải thích hiện tượng này: thứ nhất, sự ăn mòn và hòa tan của Zn (vốn là thành phần chiếm tỷ lệ lớn hơn Cu_2O trong Z40C và Z50C) theo thời gian sẽ tạo ra các lỗ trống và kênh dẫn mới trong ma trận silicate, làm tăng độ xốp tổng thể của lớp phủ và do đó làm tăng diện tích bề mặt tiếp xúc của các hạt Cu_2O với nước biển, đồng thời tạo điều kiện thuận lợi cho việc vận chuyển các sản phẩm hòa tan của đồng ra môi trường [53]. Dữ liệu về tốc độ giải phóng Zn đã cho thấy Zn được giải phóng với tốc độ đáng kể và tăng dần theo thời gian, điều này chắc chắn sẽ dẫn đến những thay đổi trong cấu trúc vi mô của lớp phủ. Thứ hai, các tương tác điện hóa phức tạp có thể xảy ra. Mặc dù Zn và Cu_2O không tạo thành cặp galvanic trực tiếp như hai kim loại, sự hiện diện và ăn mòn của

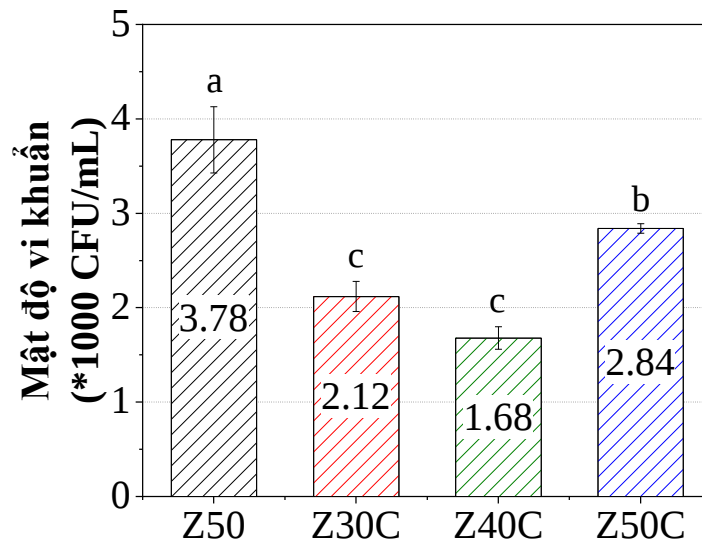
Zn có thể làm thay đổi môi trường hóa học cục bộ tại bề mặt lớp phủ, ví dụ như pH, điều này có thể ảnh hưởng đến tốc độ hòa tan của Cu_2O . Chẳng hạn, một số sản phẩm thủy phân của Zn có thể làm thay đổi pH theo hướng có lợi hơn cho sự hòa tan của Cu_2O [62]. Thứ ba, ở mức độ tổng thể của cấu trúc lớp phủ, tỷ lệ thể tích pigment (PVC) cao hơn trong các mẫu có nhiều Zn hơn có thể dẫn đến một ma trận kết dính tương đối mỏng hơn xung quanh từng hạt pigment, bao gồm cả Cu_2O , làm cho chúng dễ tiếp xúc và hòa tan hơn khi lớp phủ bị ướt [63].

Tương tự như trường hợp giải phóng Zn, xu hướng chung về sự gia tăng tốc độ giải phóng Cu theo thời gian đối với cả ba mẫu Z30C, Z40C và Z50C là một điểm cần được nhấn mạnh. Sự tăng tốc độ giải phóng Cu cho thấy ma trận ethyl silicate không phải là một hệ thống tĩnh và trơ, mà thay vào đó, nó trải qua những biến đổi về mặt cấu trúc và hóa học khi ngâm trong nước biển. Quá trình thủy phân từ từ của các liên kết Si-O-Si trong ma trận silicate có thể làm tăng độ xốp và tính thấm, hoặc thậm chí gây ra sự xói mòn vi mô bề mặt, liên tục làm lộ ra các hạt Cu_2O mới [27]. Hơn nữa, sự hình thành các sản phẩm ăn mòn của Zn và sự rửa trôi của chúng cũng góp phần vào việc tạo ra các đường dẫn mới cho nước biển tiếp cận với Cu_2O và cho các ion đồng khuếch tán ra ngoài. Sự kết hợp của các quá trình này có thể giải thích tại sao tốc độ giải phóng Cu lại tăng lên thay vì giảm đi trong khoảng thời gian 30 ngày.

Xét về mặt hiệu quả chống hà, các giá trị tốc độ giải phóng Cu quan sát được (từ 0,65 đến 2,12 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$) có thể được coi là tương đối thấp nếu Cu_2O là tác nhân chống hà duy nhất; nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng cần một tốc độ giải phóng đồng tối thiểu khoảng 5-10 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$ để đạt được hiệu quả chống hà phổ rộng [6, 64]. Tuy nhiên, trong các hệ thống sơn chống hà thực tế, thường có sự kết hợp của nhiều loại biocide hoặc các hiệu ứng hiệp đồng. Trong trường hợp này, sự giải phóng đáng kể của Zn cũng có thể đóng góp vào khả năng chống hà tổng thể, hoặc ít nhất là tạo ra một môi trường ít thuận lợi hơn cho sự phát triển của một số sinh vật hà bám.

Tóm lại, kết quả tốc độ giải phóng Cu từ các lớp phủ ethyl silicate cho thấy rằng sự có mặt và hàm lượng của Zn có ảnh hưởng đáng kể đến động học giải phóng Cu, ngay cả khi hàm lượng Cu_2O được giữ không đổi, với xu hướng tăng tốc độ giải phóng Cu khi hàm lượng Zn tăng và theo thời gian ngâm. Điều này nhấn mạnh tầm quan trọng của việc xem xét toàn bộ thành phần công thức và các tương tác phức tạp giữa chúng khi thiết kế các lớp phủ giải phóng có kiểm soát cho các ứng dụng hàng hải.

3.5 KHẢ NĂNG KHÁNG KHUẨN



Hình 3.8 Mật độ tế bào vi khuẩn *E.coli* còn sống sau khi tương tác với các mẫu sơn tích hợp với các hàm lượng Zn khác nhau

Kết quả đánh giá khả năng kháng khuẩn của các mẫu lớp phủ đối với vi khuẩn *E.coli*, được thể hiện qua mật độ tế bào vi khuẩn (khuẩn lạc) còn sống sót (CFU/mL) sau khi được nuôi cấy trong điều kiện phòng thí nghiệm, đã cung cấp những thông tin quan trọng về hiệu quả diệt khuẩn của các công thức sơn khác nhau, làm sáng tỏ vai trò của thành phần và hàm lượng pigment trong việc kiểm soát sự phát triển của vi sinh vật.

Vi khuẩn *Escherichia coli* (*E.coli*) được lựa chọn làm đối tượng kiểm định đại diện cho nhóm vi khuẩn Gram âm trong nghiên cứu này. Mặc dù *E.coli* không phải là vi khuẩn biến đổi hình, nhưng nó chia sẻ nhiều đặc điểm cấu trúc màng tế bào tương tự với các loài vi khuẩn Gram âm phổ biến gây bám bẩn trong môi trường biển (như *Pseudomonas* spp). Vi khuẩn Gram âm thường là những tác nhân tiên phong (primary colonizers) trong quá trình hình thành màng sinh học (biofilm) trên bề mặt vật liệu ngâm nước biển. Do đó, khả năng ức chế *E.coli* là một chỉ thị đáng tin cậy để dự đoán hiệu quả ngăn chặn giai đoạn đầu của quá trình bám bẩn sinh học.

Việc phát triển các bề mặt có khả năng tự kháng khuẩn là một hướng nghiên cứu có ý nghĩa thực tiễn cao, đặc biệt trong việc ngăn chặn sự lây lan của các vi khuẩn gây bệnh như *E.coli*. Cơ chế tác động của các ion kim loại như đồng và kẽm lên tế bào *E.coli* thường đa dạng, bao gồm việc gây tổn thương màng tế bào, làm bất hoạt các enzyme quan trọng, can thiệp vào quá trình sao chép DNA và tạo ra trạng thái mất cân bằng oxy hoạt động quá mức do sự hình thành các gốc tự do [5].

Kết quả thử nghiệm thu được cho thấy mẫu Z50, với thành phần chỉ bao gồm 50 wt% kẽm (Zn) và không có đồng(I) oxit (Cu_2O), có mật độ vi khuẩn *E.coli* sống sót cao nhất, ở mức khoảng $3,78 \times 10^3$ CFU/mL. Điều này cho thấy rằng, trong điều kiện thử nghiệm cụ thể này, lớp phủ Z50 thể hiện khả năng kháng *E. coli* thấp nhất so với các mẫu còn lại, mặc dù kẽm và các hợp chất của nó được biết là có những đặc tính kháng khuẩn nhất định; có thể tốc độ giải phóng ion Zn^{2+} hoặc dạng hoạt động của kẽm từ mẫu này không đủ để gây ức chế mạnh mẽ sự tăng trưởng của *E.coli*. Ngược lại, tất cả ba mẫu sơn còn lại, Z30C, Z40C và Z50C, đều chứa 5 wt% Cu_2O cùng với các hàm lượng kẽm khác nhau, đã thể hiện khả năng kháng *E.coli* được cải thiện rõ rệt so với Z50, minh chứng cho vai trò quan trọng của Cu_2O như một tác nhân kháng khuẩn hiệu quả.

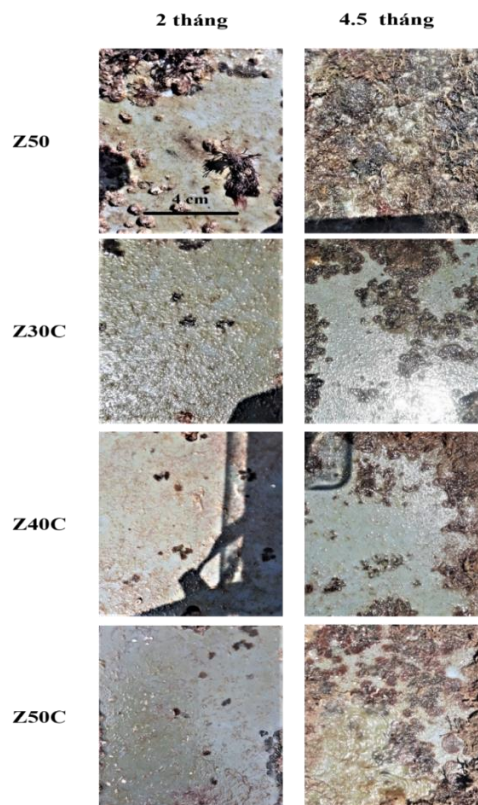
Phân tích sâu hơn trong nhóm các mẫu chứa Cu_2O cho thấy một xu hướng hoạt tính không đơn giản. Mẫu Z40C, chứa 40 wt% Zn và 5 wt% Cu_2O , thể hiện hiệu quả kháng *E.coli* vượt trội nhất, với mật độ vi khuẩn sống sót thấp nhất, chỉ khoảng $1,68 \times 10^3$ CFU/mL. Mẫu Z30C, chứa 30 wt% Zn và 5 wt% Cu_2O , cho thấy khả năng kháng khuẩn tốt thứ hai trong nhóm này, với mật độ vi khuẩn là $2,12 \times 10^3$ CFU/mL. Đáng chú ý, mẫu Z50C, mặc dù có hàm lượng kẽm cao nhất (50 wt%) trong số các mẫu chứa Cu_2O , lại có mật độ vi khuẩn sống sót cao hơn, ở mức $2,84 \times 10^3$ CFU/mL, cho thấy hiệu quả kháng khuẩn kém hơn so với Z40C và Z30C. Trật tự về hiệu quả kháng khuẩn (từ cao nhất đến thấp nhất) là $\text{Z40C} > \text{Z30C} > \text{Z50C} > \text{Z50}$. Sự tối ưu về khả năng kháng *E.coli* ở mẫu Z40C gợi ý rằng không phải cứ tăng hàm lượng các thành phần kháng khuẩn (như Zn hoặc tổng lượng pigment) là sẽ dẫn đến hiệu quả cao hơn một cách tuyến tính. Thay vào đó, có thể tồn tại một sự cân bằng hoặc một tỷ lệ tối ưu giữa các thành phần (Zn và Cu_2O) để đạt được hiệu ứng hiệp đồng cực đại trong việc tiêu diệt vi khuẩn.

Việc mẫu Z50C, với hàm lượng Zn cao nhất và sự hiện diện của Cu_2O , lại kém hiệu quả hơn Z40C và thậm chí là Z30C (có hàm lượng Zn thấp hơn) là một phát hiện quan trọng, cho thấy mối quan hệ phức tạp giữa thành phần công thức và hoạt tính sinh học. Có thể ở hàm lượng pigment tổng cộng rất cao như trong Z50C (khoảng 55 wt%), các yếu tố như sự phân tán của các hạt pigment, cấu trúc vi mô bề mặt, độ xốp của lớp phủ, hoặc động học giải phóng của các ion $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ và Zn^{2+} bị ảnh hưởng theo hướng không có lợi cho hoạt tính kháng khuẩn [99]. Chẳng hạn, nồng độ ion giải phóng quá cao hoặc một tỷ lệ không phù hợp giữa các ion có thể dẫn đến sự hình thành các phức chất ít hoạt động hơn, hoặc gây ra các phản ứng thích ứng từ phía vi khuẩn. Cũng có khả năng là các đặc tính vật lý bề mặt của Z50C khác biệt so với Z40C theo cách làm giảm hiệu quả tiếp xúc và tiêu diệt vi khuẩn.

Tóm lại, các kết quả này nhấn mạnh rằng Cu_2O có vai trò đóng góp đáng kể vào khả năng kháng *E.coli* của các lớp phủ ethyl silicate. Tuy nhiên, để đạt được hiệu quả tối ưu, việc cân chỉnh hàm lượng kẽm kết hợp với Cu_2O là rất quan trọng, với công thức Z40C thể hiện sự cân bằng tốt nhất trong số các mẫu được khảo sát, cho thấy tiềm năng của việc tối ưu hóa thành phần để tăng cường các đặc tính kháng khuẩn mong muốn.

Kết hợp dữ liệu từ Mục 3.4 (Tốc độ giải phóng kim loại) và Mục 3.5 (Khả năng kháng khuẩn), có thể thấy một mối tương quan rõ rệt nhưng không tuyến tính hoàn toàn giữa lượng ion giải phóng và khả năng diệt khuẩn. Mẫu Z50C có tốc độ giải phóng Cu cao nhất ($2,12 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{ngày}$) nhưng hiệu quả kháng khuẩn ($2,84 \times 10^3 \text{ CFU}/\text{mL}$) lại thấp hơn mẫu Z40C ($1,68 \times 10^3 \text{ CFU}/\text{mL}$). Điều này gợi ý rằng hiệu quả kháng khuẩn không chỉ phụ thuộc vào nồng độ ion tổng số mà còn phụ thuộc vào động học giải phóng tức thời và sự tương tác hiệp đồng giữa ion Zn^{2+} và $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Mẫu Z40C đạt được tỷ lệ thích hợp trong tốc độ giải phóng hỗn hợp, tạo ra môi trường bề mặt đủ độc để tiêu diệt vi khuẩn mà không gây ra hiện tượng rửa trôi quá nhanh hoặc hình thành các lớp rào cản thụ động ngăn cản tiếp xúc như trường hợp của mẫu có hàm lượng Zn quá cao.

3.6 THỬ NGHIỆM HIỆN TRƯỜNG



Hình 3.9 Bề mặt của các lớp phủ tích hợp có hàm lượng Zn khác nhau khi thử nghiệm hiện trường trong nước biển sau 4,5 tháng.

Thử nghiệm tự nhiên được xem là phương pháp hiệu quả để kiểm tra và đánh giá khả năng chống hà của các lớp sơn chống hà. Khả năng chống hà của các lớp sơn chống hà phụ thuộc nhiều vào vị trí địa lý cũng như đặc tính của chất tạo màng. Trong nghiên cứu này, các tấm thép nền được sơn lớp phủ tích hợp sử dụng pigment chống ăn mòn và pigment chống hà trên nền chất tạo màng ethyl silicate được ngâm thử nghiệm trong nước biển từ tháng 01/2024 tại vịnh Đầm Báy thuộc đảo Hòn Tre, phường Nam Nha Trang, tỉnh Khánh Hòa, Việt Nam.

Lớp phủ chống bám bẩn đóng vai trò thiết yếu trong việc bảo vệ các cấu trúc và thiết bị hàng hải khỏi sự tích tụ không mong muốn của sinh vật biển, một hiện tượng gây ra những tổn thất kinh tế và vận hành đáng kể, bao gồm tăng lực cản thủy động lực, tiêu hao nhiên liệu gia tăng, và chi phí bảo trì tốn kém; do đó, việc phát triển các hệ sơn chống bám bẩn hiệu quả, bền vững và thân thiện với môi trường là một mục tiêu nghiên cứu quan trọng trong khoa học vật liệu và kỹ thuật hàng hải, với các hệ sơn dựa trên ethyl silicate điều chế bằng phương pháp sol-gel sử dụng tetraethoxysilane (TEOS) làm tiền chất mang lại tiềm năng về độ bám dính tốt và khả năng kiểm soát sự giải phóng của chất độc sinh học. Nghiên cứu này tập trung vào việc đánh giá so sánh hiệu quả chống bám bẩn của bốn công thức sơn ethyl silicate khác nhau, được định danh là Z50, Z30C, Z40C, và Z50C, trên nền thép sau khi ngâm trong môi trường biển tự nhiên trong khoảng thời gian 2 tháng và 4,5 tháng, trong đó các công thức sơn này khác biệt về hàm lượng kẽm (Zn) và đồng (I) oxit (Cu_2O).

Quan sát trực quan các mẫu thử nghiệm sau 2 tháng và 4,5 tháng ngâm trong môi trường biển tự nhiên cho thấy sự khác biệt rõ rệt về mức độ và đặc điểm bám bẩn sinh học giữa các công thức sơn, phản ánh hiệu quả chống bám bẩn khác nhau của chúng.

Sau 2 tháng phơi nhiễm, mẫu Z50, không chứa Cu_2O và có hàm lượng kẽm cao nhất (50 wt%), đã bắt đầu xuất hiện hiện tượng bám bẩn đáng kể; bề mặt mẫu cho thấy sự hiện diện của các cụm sinh vật biển, có thể bao gồm cả màng nhầy và một số sinh vật cứng với kích thước có thể quan sát được, tập trung nhiều ở các rìa mẫu và lan dần vào trung tâm, mặc dù một phần diện tích trung tâm vẫn còn tương đối sạch hơn nhưng không hoàn toàn nguyên vẹn. Ngược lại, các mẫu có bổ sung 5 wt% Cu_2O thể hiện khả năng chống bám bẩn tốt hơn rõ rệt ở giai đoạn này; mẫu Z30C (30 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O) có bề mặt tương đối sạch, chỉ xuất hiện một vài đốm bám bẩn nhỏ, rải rác, và có thể là một lớp màng nhầy mỏng. Mẫu Z40C (40 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O) và Z50C (50 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O) cho thấy hiệu quả chống bám bẩn tốt nhất sau 2 tháng, với bề mặt gần như hoàn toàn sạch sẽ, rất ít hoặc

không có dấu hiệu bám bẩn rõ ràng, có thể chỉ là một lớp màng nhầy cực mỏng khó phát hiện bằng mắt thường. Điều này cho thấy vai trò quan trọng của Cu_2O trong việc ngăn chặn sự định cư ban đầu của các loài sinh vật biển.

Khi thời gian ngâm kéo dài đến 4,5 tháng, sự khác biệt về hiệu quả chống bám bẩn giữa các công thức càng trở nên rõ rệt hơn, đồng thời tất cả các mẫu đều cho thấy sự gia tăng mức độ bám bẩn so với thời điểm 2 tháng, phản ánh sự suy giảm dần khả năng bảo vệ của lớp phủ theo thời gian. Mẫu Z50 thể hiện khả năng chống bám bẩn kém nhất, với bề mặt gần như bị che phủ hoàn toàn bởi một lớp bám bẩn dày đặc và đa dạng, bao gồm các loài sinh vật cứng như hà, sun, và các loài tảo biển; cấu trúc bám bẩn phức tạp cho thấy sự phát triển mạnh mẽ của quần xã sinh vật biển trên bề mặt này, chỉ ra rằng hàm lượng 50 wt% Zn đơn độc không đủ để duy trì hiệu quả chống bám bẩn dài hạn trong môi trường thử nghiệm.

Trong số các mẫu chứa Cu_2O , mẫu Z30C sau 4,5 tháng có mức độ bám bẩn nhiều hơn đáng kể so với thời điểm 2 tháng, tuy nhiên, vẫn duy trì được một số vùng bề mặt tương đối sạch và tổng thể vẫn tốt hơn nhiều so với mẫu Z50; các cụm bám bẩn trên Z30C lớn hơn và phân bố rộng hơn. Mẫu Z40C, mặc dù cũng ghi nhận sự gia tăng bám bẩn, nhưng vẫn thể hiện hiệu quả chống bám bẩn tốt nhất trong số tất cả các mẫu được thử nghiệm ở thời điểm 4,5 tháng; bề mặt Z40C vẫn còn giữ được những khoảng trống đáng kể không bị bám bẩn hoặc chỉ có lớp bám mỏng, và mức độ bám bẩn tập trung chủ yếu ở các rìa hoặc thành các cụm nhỏ hơn so với các mẫu khác. Điều thú vị là mẫu Z50C, mặc dù có hàm lượng Zn cao nhất (50 wt%) và cùng hàm lượng Cu_2O (5 wt%) như Z30C và Z40C, lại cho thấy hiệu quả chống bám bẩn kém hơn Z40C và có thể cả Z30C sau 4,5 tháng; bề mặt Z50C bị bám bẩn ở mức độ trung bình đến đáng kể, với các mảng bám khá dày và lan rộng, cho thấy việc tăng hàm lượng Zn từ 40 wt% lên 50 wt% khi giữ nguyên 5 wt% Cu_2O không dẫn đến cải thiện hiệu năng chống bám bẩn dài hạn, thậm chí có thể có tác động ngược lại.

Kết quả thử nghiệm cho thấy rõ ràng rằng việc kết hợp Cu_2O vào hệ sơn ethyl silicate chứa kẽm đã cải thiện đáng kể khả năng chống bám bẩn so với việc chỉ sử dụng kẽm đơn thuần, một điều đã được ghi nhận rộng rãi trong các tài liệu khoa học về sơn chống hà [9]. Cu_2O là một chất độc sinh học phổ rộng, hiệu quả chống lại nhiều loại sinh vật bám như ấu trùng hà, bào tử tảo và vi khuẩn thông qua việc giải phóng ion đồng vào môi trường nước sát bề mặt phủ. Mẫu Z50, không có Cu_2O , dù chứa hàm lượng Zn cao, nhanh chóng bị bám bẩn nặng, cho thấy kẽm kim loại hoặc các sản phẩm ăn mòn của nó trong điều kiện này không đủ mạnh để ngăn chặn sự phát triển của quần xã sinh vật biển đa dạng sau một thời gian phơi nhiễm.

nhất định; mặc dù kẽm có thể đóng vai trò bảo vệ catốt cho nền thép và một số hợp chất của kẽm như ZnO có thể có hoạt tính sinh học nhất định, hiệu quả này rõ ràng là hạn chế so với Cu_2O .

Sự khác biệt về hiệu suất giữa các mẫu Z30C, Z40C và Z50C, tất cả đều chứa 5 wt% Cu_2O nhưng có hàm lượng Zn thay đổi, gợi ý về một mối quan hệ phức tạp giữa nồng độ các thành phần hoạt tính và cấu trúc của lớp phủ đến cơ chế giải phóng chất độc và độ bền của hiệu quả chống bám bẩn. Mẫu Z40C (40 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O) thể hiện hiệu quả tốt nhất ở cả hai thời điểm kiểm tra, đặc biệt là sau 4,5 tháng, cho thấy có thể tồn tại một tỷ lệ tối ưu giữa Zn và Cu_2O , hoặc một hàm lượng Zn tối ưu trong ma trận ethyl silicate khi có mặt một lượng Cu_2O nhất định. Việc tăng hàm lượng Zn từ 30 wt% (Z30C) lên 40 wt% (Z40C) dường như cải thiện hiệu suất, có thể do Zn đóng vai trò điều chỉnh tốc độ giải phóng Cu_2O , hoặc bản thân nó đóng góp một phần vào hiệu ứng chống bám bẩn tổng thể một cách hiệu quả hơn ở nồng độ này, hoặc cải thiện tính chất cơ lý của lớp phủ, từ đó duy trì sự toàn vẹn và khả năng giải phóng chất độc ổn định hơn.

Tuy nhiên, việc tiếp tục tăng hàm lượng Zn lên 50 wt% (Z50C) lại không mang lại kết quả tốt hơn mà dường như làm giảm hiệu quả so với Z40C. Hiện tượng này có thể được giải thích bằng nhiều yếu tố tiềm năng: thứ nhất, hàm lượng Zn quá cao có thể làm thay đổi cấu trúc xốp của màng sơn sol-gel, dẫn đến tốc độ rửa trôi Cu_2O quá nhanh, làm cạn kiệt sớm nguồn chất độc bề mặt và giảm hiệu quả dài hạn [6]; thứ hai, nồng độ Zn cao có thể ảnh hưởng đến sự phân tán của các hạt Cu_2O trong ma trận sơn, hoặc tương tác hóa học giữa các thành phần, làm thay đổi hoạt tính sinh học của Cu_2O [36]; thứ ba, tính chất cơ học của lớp phủ có thể bị ảnh hưởng tiêu cực bởi hàm lượng Zn quá cao, ví dụ như tăng độ giòn hoặc giảm độ bám dính theo thời gian, dẫn đến sự phá hủy sớm của lớp sơn và mất khả năng chống bám bẩn [65]. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng cấu trúc và độ xốp của màng phủ sol-gel, cùng với kích thước hạt và sự phân bố của chất độc sinh học, đóng vai trò quan trọng trong việc kiểm soát động học giải phóng chất độc [66].

Bản thân chất nền ethyl silicate được điều chế bằng phương pháp sol-gel có khả năng tạo ra một mạng lưới Si-O-Si xốp sau khi thủy phân và ngưng tụ TEOS, và độ xốp này có thể được điều chỉnh để kiểm soát tốc độ giải phóng của các tác nhân chống bám bẩn được tích hợp [67]. Có thể hàm lượng Zn khác nhau đã ảnh hưởng đến quá trình hình thành mạng lưới này, từ đó ảnh hưởng đến kích thước lỗ xốp và đường dẫn khuếch tán của ion đồng. Một lượng Zn thích hợp có thể tạo điều kiện cho sự hình thành một cấu trúc tối ưu cho việc giải phóng từ từ và bền vững Cu_2O , trong khi lượng Zn quá thấp hoặc quá cao có thể dẫn đến cấu trúc kém lý

tương hơn. Hơn nữa, sự hiện diện của Zn trong lớp phủ có thể ảnh hưởng đến pH bề mặt cục bộ thông qua các phản ứng điện hóa hoặc sự hình thành các sản phẩm ăn mòn của kẽm, điều này cũng có thể tác động đến khả năng hòa tan và giải phóng của Cu_2O cũng như sự định cư của sinh vật biển [62]. Cần có những nghiên cứu sâu hơn về đặc tính vi cấu trúc, tốc độ giải phóng thực tế của ion đồng và kẽm từ các lớp phủ này, cũng như phân tích chi tiết thành phần loài của quần xã sinh vật bám để hiểu rõ hơn về cơ chế hoạt động và nguyên nhân của sự khác biệt quan sát được.

Việc đánh giá chỉ dựa trên quan sát hình ảnh có những hạn chế nhất định, ví dụ như không thể xác định chính xác thành phần loài của các sinh vật bám hoặc định lượng chính xác diện tích bề mặt bị che phủ. Tuy nhiên, các khác biệt trực quan là đủ rõ ràng để đưa ra những nhận định sơ bộ về hiệu quả tương đối của các công thức. Từ các kết quả quan sát và phân tích, có thể rút ra một số kết luận sơ bộ về khả năng chống bám bẩn của các mẫu sơn ethyl silicate trên nền thép trong môi trường biển tự nhiên.

Việc bổ sung 5 wt% Cu_2O vào công thức sơn đã cải thiện đáng kể hiệu quả chống bám bẩn so với mẫu chỉ chứa 50 wt% Zn (Z50). Trong số các mẫu chứa Cu_2O , công thức Z40C (40 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O) cho thấy hiệu năng chống bám bẩn vượt trội nhất sau 4,5 tháng ngâm biển, cho thấy có một sự cân bằng tối ưu giữa hàm lượng kẽm và đồng (I) oxit trong việc duy trì khả năng bảo vệ dài hạn.

Việc tăng hàm lượng Zn lên 50 wt% (Z50C) khi giữ nguyên 5 wt% Cu_2O không mang lại lợi ích thêm mà dường như làm giảm hiệu quả so với Z40C, gợi ý rằng hàm lượng chất độn hoặc chất độc quá cao có thể ảnh hưởng tiêu cực đến cấu trúc màng sơn hoặc tốc độ giải phóng chất độc.

Mẫu Z50 không chứa Cu_2O thể hiện khả năng chống bám bẩn kém nhất, khẳng định vai trò chủ đạo của Cu_2O trong các công thức được thử nghiệm.

Các nghiên cứu tiếp theo nên tập trung vào việc tối ưu hóa hơn nữa tỷ lệ giữa các thành phần hoạt tính, nghiên cứu chi tiết về cơ chế giải phóng chất độc từ ma trận sol-gel và đánh giá các tác động môi trường tiềm tàng của các công thức này để phát triển các giải pháp chống bám bẩn hiệu quả và bền vững.

3.7 TỔNG KẾT

Nghiên cứu hệ lớp phủ ethyl silicate sol-gel với các biến thể về hàm lượng kẽm (Zn) và đồng(I) oxit (Cu_2O) đã cung cấp những dữ liệu, cho phép đánh giá hiệu quả đa diện của từng công thức, đặc biệt khi ưu tiên là khả năng chống bám bẩn sinh học trong môi trường biển tự nhiên kéo dài.

Ma trận silica (SiO_2) vô định hình, được xác nhận qua XRD và FTIR, tạo nền cho sự phân tán của các hạt pigment Zn hình cầu và Cu_2O góc cạnh, đồng thời thể hiện tính động học qua sự thủy phân và thay đổi cấu trúc theo thời gian, ảnh hưởng trực tiếp đến cơ chế giải phóng ion.

Kết quả thử nghiệm chống bám bẩn tự nhiên sau 4,5 tháng tại vịnh Đầm Báy, Nha Trang đã khẳng định một cách rõ ràng rằng sự hiện diện của Cu_2O là yếu tố tiên quyết để đạt được hiệu quả. Mẫu Z50 (50 wt% Zn, không Cu_2O), mặc dù thể hiện các đặc tính cơ học và chống ăn mòn ban đầu vượt trội (theo cả phân cực và EIS 30 ngày), đã bị bám bẩn nặng nề, chứng tỏ Zn đơn thuần không đủ sức ngăn chặn sự định cư và phát triển của quần xã sinh vật biển trong dài hạn.

Chính vì vậy, các công thức chứa 5 wt% Cu_2O trở thành tâm điểm khi xét đến mục tiêu chống bám bẩn. Trong số này, mẫu Z40C (40 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O) đã chứng minh hiệu năng chống bám bẩn ưu việt nhất, duy trì được bề mặt tương đối sạch với những khoảng trống đáng kể không bị bám bẩn hoặc chỉ có lớp bám mỏng sau 4,5 tháng. Thành công này của Z40C còn được củng cố bởi kết quả kháng khuẩn *E.coli* tốt nhất ($1,68 \times 10^3$ CFU/mL), cho thấy một sự tương đồng trong cơ chế tác động lên các dạng sống vi sinh.

Động học giải phóng ion từ Z40C, với tốc độ giải phóng Cu đạt $1,23 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$ và Zn là $6,47 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$ sau 30 ngày (cả hai đều tăng dần theo thời gian), tạo ra mẫu giải phóng biocide cân bằng và bền vững, đủ để ức chế hiệu quả sự bám dính và phát triển của sinh vật hà mà không gây cạn kiệt quá nhanh nguồn hoạt chất. Ngược lại, mẫu Z50C (50 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O), dù có hàm lượng Zn tương đương Z50 và cùng hàm lượng Cu_2O như Z40C, đồng thời giải phóng lượng Cu cao nhất ($2,12 \mu\text{g}/(\text{cm}^2.\text{d})$ sau 30 ngày), lại cho thấy hiệu quả chống bám bẩn dài hạn kém hơn Z40C, thậm chí có thể cả Z30C.

Điều này cho thấy rằng việc giải phóng biocide ở tốc độ cao nhất không phải lúc nào cũng đồng nghĩa với hiệu quả bảo vệ tốt nhất trong thực tế; có thể cấu trúc vi mô của Z50C với tổng hàm lượng pigment rất cao (khoảng 55 wt%) đã dẫn đến một ma trận quá xốp, khiến Cu_2O bị rửa trôi nhanh chóng, hoặc sự phân tán pigment không tối ưu làm giảm hiệu quả bề mặt. Mẫu Z30C (30 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O), với lượng Zn và Cu giải phóng thấp nhất, cũng cho hiệu quả chống bám bẩn hạn chế hơn Z40C.

Tuy nhiên, khi ưu tiên hiệu quả chống bám bẩn dài hạn của Z40C, một vấn đề lớn cần được xem xét là khả năng bảo vệ chống ăn mòn. Dữ liệu EIS mới cho thấy các mẫu chứa Cu_2O , bao gồm cả Z40C, đều có hiệu suất chống ăn mòn kém

hơn đáng kể so với Z50, với sự suy giảm nghiêm trọng sau 15 ngày ngâm. Z40C có bán kính vòng cung Nyquist nhỏ và giá trị $|Z|_{10\text{mHz}}$ thấp trong giai đoạn sau của thử nghiệm EIS, phản ánh sự mất tính rào cản và gia tăng quá trình ăn mòn. Sự đối nghịch này – hiệu quả chống bám bẩn tốt nhất của Z40C đi kèm với khả năng chống ăn mòn bị suy giảm (so với Z50) – là một thách thức. Nhận thấy rằng cơ chế hoạt động giúp Z40C giải phóng biocide hiệu quả và duy trì bề mặt sạch có thể lại chính là yếu tố làm tăng tính thấm của lớp phủ đối với các tác nhân ăn mòn.

Mặc dù vậy, với mục tiêu hàng đầu là một lớp phủ chống bám bẩn hiệu quả kéo dài, Z40C vẫn là lựa chọn hàng đầu từ nghiên cứu này. Các tính chất cơ học và bề mặt của Z40C được đánh giá là phù hợp, và việc nó giải phóng cả Zn và Cu có thể tạo ra hiệu ứng hiệp đồng trong việc ngăn chặn các sinh vật bám. Vấn đề chống ăn mòn của Z40C có thể cần được giải quyết bằng các phương pháp tiếp cận khác, chẳng hạn như sử dụng như một lớp phủ ngoài cùng trong một hệ thống sơn đa lớp, với lớp lót bên dưới (ví dụ, Z50) đảm nhiệm chức năng chống ăn mòn chính.

Như vậy, với hiệu quả chống bám bẩn dài hạn là tiêu chí ưu tiên, Z40C là công thức phù hợp nhất, tuy nhiên tùy vào nhu cầu thực tế nếu lựa chọn yếu tố chống ăn mòn là mục tiêu thì việc lựa chọn mẫu Z50 là tối ưu hơn.

So sánh với các nghiên cứu liên quan: Kết quả nghiên cứu này có sự tương đồng và bổ sung cho các công bố trước đây về lớp phủ Ethyl Silicate. Cụ thể, nghiên cứu về lớp phủ kẽm cho thấy cơ chế tự hàn gắn lỗ xộp bởi các sản phẩm ăn mòn kẽm (Simonkolleite) đóng vai trò then chốt trong bảo vệ chống ăn mòn dài hạn [68]. Đặc biệt là các nghiên cứu của nhóm Nguyễn Hoàng và cộng sự. Cụ thể:

Thứ nhất, về vai trò của hàm lượng kẽm cầu, nghiên cứu của Nguyễn Hoàng (2024) trên hệ lớp phủ chứa đồng thời Cu_2O (10 wt%) và vảy ZnAl (5 wt%) đã chỉ ra rằng mẫu chứa 40 wt% Zn cầu cho hiệu quả chống hà tốt nhất với độ che phủ hà cứng chỉ 9,31% sau 3 tháng, trong khi việc tăng hàm lượng Zn lên 50 wt% lại làm giảm hiệu quả bảo vệ do sự giải phóng độc tố không ổn định [69]. Kết quả này hoàn toàn tương thích với dữ liệu thực nghiệm trong luận văn, khi mẫu Z40C (40 wt% Zn, 5 wt% Cu_2O) cũng thể hiện hiệu năng vượt trội so với mẫu Z50C. Sự trùng hợp này khẳng định quy luật: trong ma trận Ethyl Silicate tích hợp, hàm lượng Zn ở mức 40 wt% là điểm cân bằng tối ưu để kiểm soát cấu trúc xộp và động học giải phóng ion, bất kể có hay không sự hỗ trợ của phụ gia dẫn điện ZnAl.

Thứ hai, về ảnh hưởng của Cu_2O đến khả năng chống ăn mòn, nghiên cứu của Nguyễn Hoàng (2025) đã xác nhận rằng sự hiện diện của Cu_2O làm giảm hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ kẽm silicat thông qua các phép đo tổng trở

điện hóa [70]. Điều này củng cố cho kết quả phân cực và EIS trong luận văn (Mục 3.2 và 3.3), giải thích nguyên nhân mẫu Z50C (chứa Cu_2O) có dòng ăn mòn cao hơn và tổng trở thấp hơn so với mẫu Z50 (không chứa Cu_2O).

Tuy nhiên, điểm khác biệt và đóng góp mới của luận văn so với các công bố trên nằm ở việc khảo sát hệ lớp phủ đơn giản hóa (loại bỏ thành phần vảy ZnAl và giảm hàm lượng Cu_2O xuống 5 wt%). Trong khi nhóm nghiên cứu trước đề xuất sử dụng 10 wt% Cu_2O kết hợp với ZnAl để đạt hiệu quả tối ưu, kết quả của luận văn chứng minh rằng ngay cả khi không có ZnAl và sử dụng hàm lượng Cu_2O thấp hơn (5 wt%), việc kiểm soát chặt chẽ hàm lượng Zn ở mức 40 wt% vẫn đủ để duy trì khả năng chống hà hiệu quả trong 4,5 tháng. Điều này mở ra hướng tiếp cận kinh tế hơn trong việc thiết kế lớp phủ, đồng thời khẳng định vai trò chủ đạo của tỷ lệ Zn/Binder trong việc quyết định cơ chế giải phóng biocide, hoạt động độc lập với sự có mặt của các phụ gia dẫn điện khác.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1 KẾT LUẬN

Luận văn đã hoàn thành mục tiêu phân tích ảnh hưởng của hàm lượng Kẽm (Zn) lần lượt là: Zn50 (50 wt% Zn, 0 wt% Cu₂O), Zn30C (30 wt% Zn, 5 wt% Cu₂O), Zn40C (40 wt% Zn, 5 wt% Cu₂O), Zn50C (50 wt% Zn, 5 wt% Cu₂O) và xác định hàm lượng tối ưu trong lớp phủ tích hợp trên nền Ethyl Silicate. Các kết luận chính bao gồm:

- Về ảnh hưởng của hàm lượng Zn đến cấu trúc và tính chất cơ lý: Hàm lượng Zn đóng vai trò quyết định cấu trúc ma trận và tính chất bề mặt của lớp phủ. Việc tăng hàm lượng Zn (từ 30% lên 50%) làm tăng độ bám dính, độ bền va đập và chuyển tính chất bề mặt từ ưa nước sang kỵ nước (góc tiếp xúc tăng từ 55,3° lên 95,8°), hỗ trợ hạn chế bám dính sinh học ban đầu.

- Về hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn: Mẫu chứa 50% Zn không có Cu₂O (Z50) cho hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn cao nhất nhờ cơ chế anốt hy sinh và hiệu ứng che chắn của sản phẩm ăn mòn. Việc tích hợp Cu₂O vào hệ sơn làm giảm khả năng chống ăn mòn, trong đó mẫu Z40C (40 wt% Zn, 5 wt% Cu₂O) duy trì được sự cân bằng tốt nhất, trong khi mẫu Z30C suy giảm khả năng bảo vệ nhanh chóng.

- Về động học giải phóng ion và khả năng chống hà: Tốc độ giải phóng ion đồng (Cu) chịu ảnh hưởng mạnh bởi hàm lượng Zn. Hàm lượng Zn tăng thúc đẩy tốc độ giải phóng Cu. Kết quả thử nghiệm hiện trường sau 4,5 tháng khẳng định mẫu Z40C (40 wt% Zn, 5 wt% Cu₂O) có hiệu quả chống hà tốt nhất, vượt trội so với mẫu Z50C (mặc dù Z50C có tốc độ giải phóng ion cao hơn).

- Kết luận về hàm lượng tối ưu: Đã xác định được 40% wt Zn (kết hợp với 5 wt% Cu₂O) là hàm lượng tối ưu cho lớp phủ tích hợp. Tại tỷ lệ này, lớp phủ đạt được sự cân bằng hiệu quả nhất: đảm bảo khả năng kháng khuẩn và chống hà vượt trội, duy trì tính chất cơ lý tốt, và chấp nhận sự suy giảm một phần tính năng chống ăn mòn so với hệ sơn kẽm đơn thuần để đổi lấy tính năng bảo vệ kép.

2 KIẾN NGHỊ

Để hoàn thiện và nâng cao tính ứng dụng của hệ lớp phủ, đề xuất các hướng nghiên cứu tiếp theo:

- Nghiên cứu cơ chế tương tác điện hóa vi mô giữa Zn và Cu₂O trong ma trận Ethyl Silicate để khắc phục nhược điểm giảm khả năng chống ăn mòn.

- Mở rộng thời gian thử nghiệm hiện trường (trên 12 tháng) và đánh giá trên các vùng biển có điều kiện thủy văn khác nhau.

- Nghiên cứu phát triển hệ sơn phủ đa lớp: Sử dụng lớp lót giàu kẽm (Z50) để bảo vệ ăn mòn và lớp phủ ngoài (Z40C) để chống hà nhằm khai thác tối đa ưu điểm của từng công thức.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Pettitt, M., Henry, S., Callow, M., Callow, J., and Clare, A., 2004, Activity of commercial enzymes on settlement and adhesion of cypris larvae of the barnacle *Balanus amphitrite*, spores of the green alga *Ulva linza*, and the diatom *Navicula perminuta*, *Biofouling*, 20(6), pp. 299-311.
2. Hou, X., Gao, L., Cui, Z., and Yin, J., 2018, *Corrosion and protection of metal in the seawater desalination*. in *IOP conference series: earth and environmental science*. IOP Publishing.
3. Flemming, H.-C., Murthy, P.S., Venkatesan, R., and Cooksey, K., 2009, *Marine and industrial biofouling*. Vol. 333. Springer.
4. Grzegorzczuk, M., Pogorzelski, S.J., Pospiech, A., and Boniewicz-Szmyt, K., 2018, Monitoring of marine biofilm formation dynamics at submerged solid surfaces with multitechnique sensors, *Frontiers in Marine Science*, 5, pp. 363.
5. Amara, I., Miled, W., Slama, R.B., and Ladhari, N., 2018, Antifouling processes and toxicity effects of antifouling paints on marine environment. A review, *Environmental toxicology pharmacology*, 57, pp. 115-130.
6. Yebra, D.M., Kiil, S., and Dam-Johansen, K., 2004, Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings, *Progress in organic coatings*, 50(2), pp. 75-104.
7. Hoang, N., Khoa, T.A., Phuong, P.M., Hang, T.T.X., Van Chi, N., and Nguyen, T.-D., 2022, Corrosion protection of carbon steel using a combination of Zr conversion coating and subsequent zinc-rich silicate coating with a flake ZnAl alloy, *Arabian Journal of Chemistry*, 15(6), pp. 103815.

8. Parashar, G., Srivastava, D., and Kumar, P., 2001, Ethyl silicate binders for high performance coatings, *Progress in Organic Coatings*, 42(1-2), pp. 1-14.
9. Sui, X., Xu, R., Liu, J., Zhang, S., Wu, Y., Yang, J., and Hao, J., 2018, Tailoring the tribocorrosion and antifouling performance of (Cr, Cu)-GLC coatings for marine application, *ACS applied materials interfaces*, 10(42), pp. 36531-36539.
10. Cai, W., Wang, J., Quan, X., Zhao, S., and Wang, Z., 2018, Antifouling and anticorrosion properties of one-pot synthesized dedoped bromo-substituted polyaniline and its composite coatings, *Surface Coatings Technology*, 334, pp. 7-18.
11. Cerchier, P., Pezzato, L., Gennari, C., Moschin, E., Moro, I., and Dabalà, M., 2020, PEO coating containing copper: A promising anticorrosive and antifouling coating for seawater application of AA 7075, *Surface Coatings Technology*, 393, pp. 125774.
12. Liu, Y., Suo, X., Wang, Z., Gong, Y., Wang, X., and Li, H., 2017, Developing polyimide-copper antifouling coatings with capsule structures for sustainable release of copper, *Materials Design*, 130, pp. 285-293.
13. Sui, X., Xu, R., Liu, J., Zhang, S., Wu, Y., Yang, J., and Hao, J., 2018, Tailoring the tribocorrosion and antifouling performance of (Cr, Cu)-GLC coatings for marine application, *ACS applied materials & interfaces*, 10(42), pp. 36531-36539.
14. Zhang, J., Zhou, S., Wang, Y., Wang, Y., Wang, C., Lu, X., Mao, C., Chen, S., Lu, X., and Wang, L., 2019, Enhancing anti-corrosion and antifouling properties of Cu/GLC composite film for marine application, *Surface and Coatings Technology*, 375, pp. 414-426.
15. Hao, X., Chen, S., Qin, D., Zhang, M., Li, W., Fan, J., Wang, C., Dong, M., Zhang, J., and Cheng, F., 2020, Antifouling and antibacterial behaviors of capsaicin-based pH responsive smart coatings in marine environments, *Materials Science Engineering: C*, 108, pp. 110361.

16. Xie, Q., Pan, J., Ma, C., and Zhang, G., 2019, Dynamic surface antifouling: mechanism and systems, *Soft Matter*, 15(6), pp. 1087-1107.
17. Zhang, R., Li, Y., Su, Y., Zhao, X., Liu, Y., Fan, X., Ma, T., and Jiang, Z., 2016, Engineering amphiphilic nanofiltration membrane surfaces with a multi-defense mechanism for improved antifouling performances, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(20), pp. 7892-7902.
18. Zhu, B., Liu, Z., Liu, J., Yang, Y., Meng, Y., Yu, F., Jiang, L., Wei, G., and Zhang, Z., 2020, Preparation of fluorinated/silanized polyacrylates amphiphilic polymers and their anticorrosion and antifouling performance, *Progress in Organic Coatings*, 140, pp. 105510.
19. Alcantara-Garcia, A., Garcia-Casas, A., and Jimenez-Morales, A., 2020, The effect of the organosilane content on the barrier features of sol-gel anticorrosive coatings applied on carbon steel, *Progress in Organic Coatings*, 139, pp. 105418.
20. Alibakhshi, E., Akbarian, M., Ramezanzadeh, M., Ramezanzadeh, B., and Mahdavian, M., 2018, Evaluation of the corrosion protection performance of mild steel coated with hybrid sol-gel silane coating in 3.5 wt.% NaCl solution, *Progress in Organic Coatings*, 123, pp. 190-200.
21. Lưu, N.V., 2014, *Nghiên cứu tổng hợp chất tạo màng cho sơn chống hà thân thiện với môi trường*, Luận văn thạc sỹ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội.
22. Khuê, N.T.T., 2021, *Nghiên cứu vai trò của sét hữu cơ trong sơn chống hà*, Luận văn thạc sỹ, Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội, Hà Nội.
23. Lê Hiền, N.T., Dũng, N.Đ., Hoàng, P.T., and Đạt, Đ.T., 2022, Nghiên cứu chế tạo hệ lớp phủ composite chống ăn mòn đường ống kim loại tại vị trí gối đỡ, *Tạp chí Dầu khí*, 5, pp. 28-37.
24. Trang, N.H., Minh, M.V., Bằng, T.V., Nam, N.T., and Đào, T.T., 2023, Chế tạo composite polyaniline/SiO₂ ứng dụng trong lớp sơn phủ epoxy

và khảo sát tính chất bảo vệ chống ăn mòn cho thép CT3, *TNU Journal of Science Technology*, 228(02), pp. 54-61.

25. Phần, D.T.H., 2019, *Nghiên cứu nâng cao khả năng chống ăn mòn của màng epoxy biến tính trên nền kim loại biến tính*, Luận án Tiến sĩ hóa học, Đại học Sư phạm, Đà Nẵng.
26. Ali, A., Jamil, M.I., Jiang, J., Shoaib, M., Amin, B.U., Luo, S., Zhan, X., Chen, F., and Zhang, Q., 2020, An overview of controlled-biocide-release coating based on polymer resin for marine antifouling applications, *Journal of Polymer Research*, 27, pp. 1-17.
27. De, G., Karmakar, B., and Ganguli, D., 2000, Hydrolysis–condensation reactions of TEOS in the presence of acetic acid leading to the generation of glass-like silica microspheres in solution at room temperature, *Journal of Materials Chemistry*, 10(10), pp. 2289-2293.
28. Badshah, A., Ahmed, F., Raza, R., Altaf, A.A., and Hussain, R., 2011, Electrodeposited zinc electrodes for high current Zn/AgO bipolar batteries, *International Journal of Electrochemical Science*, 6(9), pp. 3801-3811.
29. Li, R., Ding, Y., Zhang, H., Lei, J., and Shen, Y., 2022, Effective strengthening and toughening in Zn–1Mg alloy with bimodal grain structure achieved by conventional extrusion, *Materials Science Engineering: A*, 854, pp. 143850.
30. Ko, Y., Singh, I.B., and Park, S.M., 2013, A Novel Method for Corrosion Reaction Analysis by Fourier Transform Electrochemical Impedance Spectroscopy: Corrosion of 9Cr-1 Mo Ferritic Steel in 0.050 M H₂SO₄, *Electroanalysis*, 25(4), pp. 1035-1043.
31. Chasse, K., Scardino, A., and Swain, G., 2020, Corrosion and fouling study of copper-based antifouling coatings on 5083 aluminum alloy, *Progress in Organic Coatings*, 141, pp. 105555.
32. Yebra, D.M., Kiil, S., Weinell, C.E., and Dam-Johansen, K., 2006, Effects of marine microbial biofilms on the biocide release rate from

- antifouling paints—A model-based analysis, *Progress in organic coatings*, 57(1), pp. 56-66.
33. Pethrick, R.A., 2015, Design and ageing of adhesives for structural adhesive bonding—a review, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: design applications*, 229(5), pp. 349-379.
 34. Menzies, K.L. and Jones, L., 2010, The impact of contact angle on the biocompatibility of biomaterials, *Optometry vision science*, 87(6), pp. 387-399.
 35. Jin, H., Wang, J., Tian, L., Gao, M., Zhao, J., and Ren, L., 2022, Recent advances in emerging integrated antifouling and anticorrosion coatings, *Materials Design*, 213, pp. 110307.
 36. Sachin, S.S. and Chandrashekhar, M.M., 2022, Rapid Wet Chemical Synthesis of Cuprous Oxide (Cu₂O) Nanoparticles: Effect of Precursor Concentration, *Journal of Nano-and electronic Physics*.
 37. Yedurkar, S., Maurya, C., and Mahanwar, P., 2016, Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using ixora coccinea leaf extract—a green approach, *OJSTA*, 5(1), pp. 1-14.
 38. Shokri, B., Firouzjah, M.A., and Hosseini, S.I., 2009, *FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by metal organic-based PECVD*. in *Proceedings of 19th international symposium on plasma chemistry society*.
 39. Khan, M., Ullah, M., Iqbal, T., Mahmood, H., Khan, A.A., Shafique, M., Majid, A., Ahmed, A., and Khan, N.A., 2015, Surfactant assisted synthesis of cuprous oxide (Cu₂O) nanoparticles via solvothermal process, *Nanoscience Nanotechnology Research*, 3(1), pp. 16-22.
 40. Zhang, Y., Tang, J., Wang, G., Zhang, M., and Hu, X., 2006, Tailor the crystal shape in high-temperature solution resulted in a simultaneous growth of CuO and Cu₂O, *Journal of Crystal Growth*, 294, pp. 278-282.

41. Wang, S., Wang, D.K., Smart, S., and Diniz da Costa, J.C., 2015, Ternary phase-separation investigation of sol-gel derived silica from ethyl silicate 40, *Scientific Reports*, 5(1), pp. 14560.
42. Jegdić, B., Popić, J.P., Bobić, B., and Stevanović, M., 2016, Chemical corrosion of metals and alloys, *Zaštita materijala*, 57(2), pp. 205-211.
43. Liang, C. and Huang, N., 2008, Research on electrochemical behavior of titanium-supported anodic coating in electrolytic anti-fouling of brine, *Materials Chemistry Physics*, 111(2-3), pp. 244-248.
44. Zhu, F., Persson, D., Thierry, D., and Taxen, C., 2000, Formation of corrosion products on open and confined zinc surfaces exposed to periodic wet/dry conditions, *Corrosion*, 56(12), pp. 1256-1265.
45. Hang, T.T.X., Pham, T.T., Nguyen, T.D., and Olivier, M.-G., 2024, A review: Hydrotalcite layers as protective coatings on zinc and zinc alloys, *Vietnam Journal of Science Technology*, 62(6), pp. 1047-1064.
46. Tada, E. and Ooi, A., 2023, *Cathodic Polarization Behavior of Steel in Aqueous MgCl₂ Solutions Containing Zn²⁺*. in *Electrochemical Society Meeting Abstracts 243*. The Electrochemical Society, Inc.
47. Çek, N., 2018, Galvanic corrosion of zinc anode and copper cathode cell, *Turkish Journal of Engineering*, 2(1), pp. 22-26.
48. Bing, L., Xu, A., Liang, Y., Huang, Z., Qiao, Z., Xia, D., Zhang, S., Li, Z., Zhang, F., and Chen, P., 2012, Evaluation on protective performance of organic coatings by analyzing the change rate of phase angle at high frequency, *International Journal of Electrochemical Science*, 7(9), pp. 8859-8868.
49. López, T.P., Canto, G., Moo-Yam, V., Reyes, J., Pérez-Quiroz, J., and Genescá, J., 2012, Analysis of the infiltration of chloride ions into concrete samples and its role in the corrosion onset of embedded steel rebars, *International Journal of Electrochemical Science*, 7(1), pp. 426-436.
50. Wint, N., Wijesinghe, S., Yan, W., Ong, W., Wu, L., Williams, G., and McMurray, H., 2019, The Sacrificial Protection of Steel by Zinc-

Containing Sol-Gel Coatings, *Journal of The Electrochemical Society*, 166(13), pp. C434.

51. Rego, V.H.C., Leoni, G.B., and Brasil, S.L.D., 2020, Multivariable Analysis of Electrodeposited Silane/Zinc Coating—Improvement of Cathodic Protection of Steel, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29(9), pp. 6212-6222.
52. Gao, W., Wu, Y., Duan, J., Hong, S., and Wang, B., 2014, Corrosion Behavior and Mechanism of Arc-Sprayed Zn and Al Coating in Seawater with SRB, *T. Mater, Heat Treat*, 35(3), pp. 193-199.
53. Sandberg, J., Wallinder, I.O., Leygraf, C., and Le Bozec, N., 2006, Corrosion-induced zinc runoff from construction materials in a marine environment, *Journal of the Electrochemical Society*, 154(2), pp. C120.
54. Sun, J., Sun, W., Wang, L., Xu, K., Yang, Z., Ma, Y., Zhao, L., Ma, S., Xing, W., and Liu, G., 2024, Boosting the acid penetration barrier of epoxy-silica organic-inorganic hybrid coating via adjusting its molecular structures: Experimental and molecular dynamics simulation study, *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 688, pp. 133634.
55. Machado, V.C., Schmidt, A.M., and Azambuja, D.S., 2000, Electrodissolution of Cu-Zn alloys in acetate media, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 11, pp. 387-392.
56. Fan, L.-t., Singh, S.K., Fan, L.-t., and Singh, S.K.J.C.R.A.Q.T., 1989, Diffusion-controlled release, *Controlled Release: A Quantitative Treatment*, pp. 9-88.
57. Singh, J.K., Mandal, S., Adnin, R.J., Lee, H.-S., and Yang, H.-M., 2021, Role of coating processes on the corrosion kinetics and mechanism of zinc in artificial seawater, *Materials*, 14(23), pp. 7464.
58. Hedberg, J., Le Bozec, N., Wallinder, I.O.J.M., and Corrosion, 2013, Spatial distribution and formation of corrosion products in relation to zinc release for zinc sheet and coated pre-weathered zinc at an urban and a marine atmospheric condition, 64(4), pp. 300-308.

59. McMahon, M., Santucci, R., and Scully, J., 2019, Advanced chemical stability diagrams to predict the formation of complex zinc compounds in a chloride environment, *RSC advances*, 9(35), pp. 19905-19916.
60. Wu, Z., Li, L., Wang, J., and Wang, Y., 2019, Anodic dissolution of Cu-Zn-Ni alloy scraps in copper (II) sulphate solution, *International Journal of Electrochemical Science*, 14(12), pp. 10518-10530.
61. Sugasaka, K. and Fujii, A., 1976, A spectrophotometric study of copper (I) chloro-complexes in aqueous 5 M Na (Cl, ClO₄) solutions, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 49(1), pp. 82-86.
62. Feng, Y., Siow, K.-S., Teo, W.-K., Tan, K.-L., and Hsieh, A.-K., 1997, Corrosion mechanisms and products of copper in aqueous solutions at various pH values, *Corrosion*, 53(5), pp. 389-398.
63. Dhoke, S., Rajgopalan, N., and Khanna, A., 2012, Effect of nano-zinc oxide particles on the performance behavior of waterborne polyurethane composite coatings, *International Journal of Material Science*, 2(2), pp. 47-55.
64. Berthou, J., Chretien, F., and Driguez, P., 1998, Atomic absorption spectrophotometry study of copper ion release by copper-bearing intrauterine devices, *Contraception, Fertilite, Sexualite*, 26(11), pp. 781-789.
65. Li, G.X., Li, B.J., Peng, Y.L., Yue, W.T.J.A.M., and Materials, 2013, Influence of zinc content on anti-corrosion performance of zinc-rich coatings, 423, pp. 169-172.
66. Bögershausen, A., Pas, S.J., Hill, A.J., and Koller, H., 2006, Drug Release from Self-Assembled Inorganic– Organic Hybrid Gels and Gated Porosity Detected by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, *Chemistry of materials*, 18(3), pp. 664-672.
67. Lenza, R. and Vasconcelos, W., 2000, Synthesis and properties of microporous sol–gel silica membranes, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273(1-3), pp. 164-169.

68. Pop, A.B., Iepure, G., Titu, A.M., and Ravai-Nagy, S., 2023, Characterization and corrosion behavior of zinc coatings for two anti-corrosive protections: A detailed study, *Coatings*, 13(8), pp. 1460.
69. Hoang, N., Khoa, T.A., Nhung, L.T., Phuong, P.M., Thinh, P.D., Linh, N.N., Van Chi, N., and Nguyen, T.-D., 2024, The effect of spherical Zn of Cu₂O/ZnAl embedded into ethyl silicate coatings for corrosion and fouling protection of steel, *Chemical Papers*, 78(17), pp. 9273-9285.
70. Hoang, N., Khoa, T.A., Nhung, L.T., Phuong, P.M., Thinh, P.D., Tien, D.P.T., Nguyen, M.-T., and Nguyen, T.-D., 2025, High Antifouling Performance of Coatings Based on Cu₂O and Flake ZnAl Composite for Steel Protection, *Journal of Materials Engineering Performance*, pp. 1-12.