

ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

DƯƠNG THỊ HỒNG PHÂN

**NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH MÀNG EPOXY
VÀ NỀN THÉP NHẪM NÂNG CAO KHẢ NĂNG
CHỐNG ẮN MÒN**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Đà Nẵng, Năm 2019

ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

DƯƠNG THỊ HỒNG PHÂN

**NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH MÀNG EPOXY
VÀ NỀN THÉP NHẪM NÂNG CAO KHẢ NĂNG
CHỐNG ẨM MÒN**

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 94440114

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học:

1. GS.TS. Đào Hùng Cường
2. PGS.TS. Lê Minh Đức

Đà Nẵng, Năm 2019

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi. Các số liệu và kết quả nghiên cứu nêu trong luận án là trung thực, được các đồng tác giả cho phép sử dụng và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác

Tác giả

Dương Thị Hồng Phấn

LỜI CẢM ƠN

Đầu tiên với lòng biết ơn sâu sắc nhất tôi xin gửi lời cảm ơn đến GS. TS. NGND. Đào Hùng Cường và PGS. TS. Lê Minh Đức - những người đã truyền cho tôi tri thức, cũng như tâm huyết nghiên cứu khoa học, người đã tận tâm hướng dẫn, giúp đỡ và tạo điều kiện tốt nhất để tôi hoàn thành bản luận án này.

Trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu tại trường, tôi đã nhận được sự giúp đỡ và hướng dẫn của tập thể các cán bộ, giảng viên Khoa Hóa và Phòng sau đại học, trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng. Tôi xin ghi nhận và biết ơn sự đóng góp quý báu của quý Thầy, Cô.

Thêm những lời cảm ơn đặc biệt đến các Thầy, Cô khoa Hóa, trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng vì những giúp đỡ về tinh thần, tạo điều kiện thuận lợi về cơ sở vật chất cũng như những ý kiến về khoa học trong suốt quá trình thực hiện Luận án.

Để hoàn thành luận án, tôi đã nhận được 1 phần kinh phí từ Đề án 911, sự hỗ trợ từ quỹ phát triển KH&CN ĐHDN (B2016-ĐN02-11) và đề tài cấp Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng (T2018-02-31).

Cuối cùng, tôi cảm ơn các đồng nghiệp, bạn bè và gia đình, đặc biệt là chồng và các con tôi, đã luôn kịp thời động viên, chia sẻ và tạo điều kiện tốt nhất giúp tôi hoàn thành luận án của mình.

Đà Nẵng, ngày tháng năm 2019

Tác giả

Dương Thị Hồng Phấn

TRANG THÔNG TIN LUẬN ÁN TIẾN SỸ

Tên đề tài: Nghiên cứu nâng cao khả năng chống ăn mòn của màng epoxy biến tính trên nền kim loại biến tính

Ngành: Hóa hữu cơ

Họ và tên NCS: Dương Thị Hồng Phần

Người hướng dẫn khoa học: 1. GS.TSKH. Đào Hùng Cường
2. PGS.TS. Lê Minh Đức

Cơ sở đào tạo: Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng

Tóm tắt

Ống nano titanium dioxide (TNTs) đã được coi là cấu trúc nano triển vọng được sử dụng cho nhiều ứng dụng thực tế như thiết bị y sinh, quang học và quang điện tử. Tuy nhiên, sự tập trung lại các ống nano do lực hút giữa các phân tử với nhau đã cản trở khả năng phân tán đồng nhất của nó trong các dung môi. Trong nghiên cứu này, TNTs được chức hóa bằng 3-aminopropyl triethoxysilane (APTS) để cải thiện khả năng phân tán. Các ống nano TiO_2 có đường kính đồng đều khoảng 10-20 nm và chiều dài khoảng 100-150 nm được điều chế bằng cách xử lý thủy nhiệt từ các hạt TiO_2 (P25) thương mại. Các thông số ảnh hưởng đến hiệu quả chức hóa bao gồm nồng độ khối lượng của APTS, nhiệt độ và thời gian phản ứng được nghiên cứu bằng phương pháp thống kê thí nghiệm (DoE). Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được dùng để đánh giá hiệu quả ghép nối, từ đó tìm được điều kiện chức hóa tối ưu. Sử dụng các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại bao gồm nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và đo diện tích bề mặt (BET) dùng để xác định trạng thái tinh thể, sự thay đổi hình thái cấu trúc của TNTs trước và sau khi tổng hợp. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) đã xác nhận sự hiện diện của các nhóm chức hữu cơ và liên kết hóa học tồn tại trên bề mặt TNTs. Đồng thời chứng minh APTS trên TNTs cũng đóng vai trò như là một chất đóng rắn thông qua quang phổ FTIR. Đặc tính của các lớp phủ được xác định thông qua tính chất nhiệt, cơ lý và khả năng chống ăn mòn của nó. Từ đó chứng minh lớp phủ của hỗn hợp có gắn APTS có những tính chất ưu việt hơn so với ban đầu, đặc biệt khả năng bảo vệ nền thép.

Ngoài ra, lớp phủ động không crom Zr/Ti/Mo có khả năng bảo vệ, chống ăn mòn tốt trên nền thép SPCC-JISG 3141. Lớp phủ động chứa Mo, Zr và Ti được tạo thành công trên nền thép bằng cách nhúng trong dung dịch chứa 17 g/l Na_2MoO_4 , 7 g/l K_2ZrF_6 , 1 g/l H_2TiF_6 và pH= 5. Kính hiển vi điện tử quét/ phổ tán sắc năng lượng tia X (SEM/EDX) đã cho biết hình thái cấu trúc tế vi của bề mặt và sự hiện diện thành phần nguyên tố Zr/Ti/Mo trên bề mặt thép nền. Đường cong phân cực xác định thế và dòng ăn mòn thu được khi có và không có lớp phủ động trên nền thép cho thấy có sự giảm dòng ăn mòn khi có lớp phủ động này. Mặt khác, khả năng bảo vệ ăn mòn của lớp phủ động còn được khảo sát bằng thiết bị phun sương muối, tổng trở. Kết quả cho thấy lớp phủ động đã tăng cường tính năng chống ăn mòn cho nền thép.

Biến tính bề mặt ống nano TiO_2 bằng APTS nhằm tăng cường khả năng chống ăn mòn của màng sơn epoxy. Mặc khác, bề mặt thép được bảo vệ bằng một lớp phủ động đa kim loại Ti/Zr/Mo. Như vậy, hai loại màng theo cơ chế che chắn bảo vệ thành công nền thép được đánh giá có tiềm năng ứng dụng trong công nghiệp.

Từ khóa: ống nano TiO_2 , APTS, nhựa epoxy, biến tính, chống ăn mòn, lớp phủ động Zr/Ti/Mo.

INFORMATION PAGE OF DOCTORAL THESIS

Name of thesis : Improving corrosion protection of epoxy resin by the modified epoxy and conversion coating on metal substrate.

Major: Organic Chemistry

Full name of PhD student: Duong Thi Hong Phan

Supervisors:
 1. Prof. Dr. Dao Hung Cuong
 2. Assoc. Prof. Dr. Le Minh Duc

Training institution:

Abstract:

Titanium nanotubes (TNTs) have been considered as promising nanostructures for a variety of practical applications such as biomedical, optical and optoelectronic devices. However, the consolidation of nanotubes by the attraction between the molecules, it interferes with ability to disperse in solvents. In this study, surface modification of TNTs with 3-aminopropyl triethoxysilane (APTS) were performed. Diameters of TiO_2 nanotubes approximately 10-20 nm and a length of about 100-150 nm were prepared by hydrothermal treatment from commercially available TiO_2 (P25) particles. And the parameters affecting the efficiency effect include the mass concentration of the APTS, the temperature and the reaction time studied by the statistical method of the experiment (DoE). Thermal gravimetric analysis (TGA) is used to evaluate the coupling efficiency, find the optimal conditions functionalized. The modern physicochemical systems such as X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and the BET specific area surface are used to determine the crystalline state, structure change of TNTs before and after synthesis. Fourier transformed infrared (FTIR) spectra confirmed the presence of organic functional groups and chemical bonds that existed on the surface of TNTs. And proved that APTS on TNTs as a curing agent through the FTIR spectra. The characteristics of the coating are determined by their thermal, mechanical, and corrosion-resistant properties. Therefore proving that coating of mixture grafting APTS has a better properties than the original, especially in corrosion resistance.

Besides, Chromium-free conversion coatings based on Zr/Ti/Mo compounds were prepared to improve the corrosion resistance of the SPCC-JISG 3141 steels. Passivation layer containing Zr, Ti and Mo has been successfully carried out on steel by dipping in solution of 17 g/l Na_2MoO_4 , 7 g/l K_2ZrF_6 , 1 g/l H_2TiF_6 and pH = 5. Scanning electron microscopy couples with energy – dispersive spectroscopy (SEM/ EDX) were used to provide the microscopy structure information and presence of Zr/Ti/Mo on surface of the steels. The corrosion potential and current of coating in case of with and without passivation layer on the steels was determined by potentiodynamic polarization test, showed that the corrosion current density decreased when using Zr/Ti/Mo coating. The passivation layer provided the corrosion resistance of coating. Furthermore, the salt spray test evidenced the higher corrosion resistance of the coated samples compared to bare steel when electro – deposition coating applied. The treatment using inorganic salt could significantly increase the anticorrosion of steels with their environment-friendly.

The modification of TiO_2 nanotubes greatly enhances the corrosion resistance properties of epoxy. In addition, Zr/Ti/Mo conversion coating could significantly improve the corrosion protection properties of steels. Consequently, two excellent anti-corrosion layers based on shielding mechanism successfully protected on steels for potential applications

Key words: TiO_2 nanotubes, APTS, epoxy resin, modification, corrosion resistance, Zr/Ti/Mo conversion coating.

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ VIẾT TẮT	vii
DANH MỤC CÁC BẢNG	ix
DANH MỤC CÁC HÌNH	xi
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN TÀI LIỆU	6
1.1 Lớp màng sơn epoxy sử dụng chất tạo màu ống nano TiO ₂ biến tính.	6
1.1.1 Ống nano titan dioxit (TiO ₂).....	6
1.1.2 Biến tính- silane	10
1.1.3 Nhựa epoxy	12
1.1.4 Tình hình nghiên cứu sử dụng ống nano TiO ₂ biến tính trong sơn epoxy	16
1.2 Tổng quan về lớp thụ động bảo vệ chống ăn mòn kim loại	21
1.2.1 Ăn mòn kim loại.....	21
1.2.2 Bảo vệ kim loại bằng lớp thụ động.....	23
1.2.3 Tình hình nghiên cứu của lớp thụ động trên bề mặt thép.....	26
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	30
2.1 Thực nghiệm.....	30
2.1.1 Lớp màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs	31
2.1.2 Lớp phủ thụ động đa kim loại Zr/Ti/Mo	35
2.2 Phương pháp nghiên cứu.....	37
2.2.1 Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu.....	37
2.2.2 Các phương pháp đánh giá tính chất cơ lý màng sơn.....	39
2.2.3 Phương pháp đánh giá khả năng chống ăn mòn.....	43
2.2.4 Phương pháp quy hoạch thực nghiệm và xử lý số liệu	48
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	53
3.1 Lớp màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs.....	53
3.1.1 Ống nano TiO ₂ (TNTs).....	53
3.1.2 Biến tính APTS lên ống nano TiO ₂ , khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất gắn	56
3.1.3 Khảo sát quá trình phân tán APTS-TiO ₂ trong nhựa epoxy.....	64

3.1.4 Tính chất cơ lý của màng sơn.....	68
3.1.5 Tính chất nhiệt của màng sơn.....	72
3.1.6 Tính chất chống ăn mòn của màng sơn.....	75
3.1.7 Đề xuất sơ đồ quy trình tạo màng sơn epoxy chứa ống nano TiO ₂ biến tính bằng APTS nhằm nâng cao khả năng chống ăn mòn của màng sơn	81
3.2 Lớp phủ thụ động đa kim loại Ti/Zr/Mo	82
3.2.1 Các yếu tố ảnh hưởng đến thế ăn mòn ($E_{\text{a.m}}$) của lớp màng: nồng độ ZrF ₆ ²⁻ , TiF ₆ ²⁻ , MoO ₄ ²⁻ và pH của dung dịch.....	82
3.2.2 Hình thái học và cấu trúc bề mặt	87
3.2.3 Khả năng bám dính của lớp thụ động Zr/Ti/Mo	89
3.2.4 Tính chất chống ăn mòn của lớp thụ động	91
3.2.5 Đề xuất sơ đồ quy trình tạo lớp phủ thụ động đa kim loại Zr/Ti/Mo trên nền thép màng nhằm nâng cao khả năng bảo vệ nền thép.	96
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	98
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN	
ĐẾN LUẬN ÁN	100
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	101
PHỤ LỤC	113

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ VIẾT TẮT

Ký hiệu	Chú giải
AMKL	Ăn mòn kim loại
APTS	3-aminopropyl triethoxysilane
APTS-TNTs	Ống nano TiO ₂ đã được biến tính bằng APTS
ASTM	Hiệp hội Thí nghiệm và Vật liệu Hoa kỳ (American Society for Testing and Materials)
SIS	Viện nghiên cứu ăn mòn Thủy Điện
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CE	Điện cực đối (Counter Electrode)
D.E.H. 24	Chất đông rắn TETA loại D.E.H.24
D.E.R. 331	Nhựa Epoxy loại D.E.R. 331
E _a	Điện thế anot (The anode potential)
E _{ã.m}	Điện thế ăn mòn
E _c	Điện thế catot (The cathode potential)
E _{cb}	Điện thế cân bằng
E _p	Thế phân cực
E _{redox}	Thế oxi hóa khử
EIS	Phổ tổng trở điện hóa (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
EP	Nhựa epoxy
FTIR	Phổ hồng ngoại chuyển đổi Fourier (Fourier-transform Infrared spectroscopy)
f	Tần số (Hz)
H _{hp}	Hydro hấp phụ
I _a	Dòng anot (A)
i _a	Mật độ dòng anot (mA/cm ²)
I _{ã.m}	Dòng ăn mòn (A)
i _{ã.m}	Mật độ dòng ăn mòn (mA/cm ²)
I _c	Dòng catot (A)

Ký hiệu	Chú giải
i_c	Mật độ dòng catot (mA/cm^2)
R_m	Điện trở màng sơn (Ω hoặc $\Omega.\text{cm}^2$)
C_m	Điện dung màng sơn (F hoặc F/cm^2)
R_{dd}	Điện trở dung dịch (Ω hoặc $\Omega.\text{cm}^2$)
R_{td}	Điện trở màng thụ động (Ω hoặc $\Omega.\text{cm}^2$)
C_{td}	Điện dung màng thụ động (F hoặc F/cm^2)
P-25	Bột nano TiO_2 loại P25 Degussa
RE	Điện cực so sánh (Reference Electrode)
SEM	Hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscopy)
EDX	Phổ tán sắc năng lượng tia X (Energy Dispersive X-ray)
TEM	Hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron Microscopy)
TGA	Phân tích nhiệt trọng lượng (Thermogravimetry analysis)
TNTs	Ống nano TiO_2 (Titanium dioxide nanotubes)
WE	Điện cực làm việc (Working Electrode)
XRD	Nhiễu xạ rỗng (X-ray diffraction)
%KL	Phần trăm khối lượng
Y_o	Độ lớn của CPE (F)
n	Hệ số ngoại suy của CPE
E_g	Hiệu suất gắn APTS lên bề mặt ống nano TiO_2 (%KL)
R^2	Hệ số tương quan
T_g	Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1.	Một số thông số vật lý của pha anatase và rutile.....	7
Bảng 1.2.	Một số các alkoxisilane được sử dụng phổ biến.....	10
Bảng 2.1.	Các loại hóa chất chính sử dụng trong luận án.....	30
Bảng 2.2.	Thành phần của thép cacbon SPCC-JISG 3141, %.....	31
Bảng 2.3.	Sáu mức độ đánh giá độ bám dính bằng phương pháp rạch	40
Bảng 2.4.	Mức độ đánh giá mẫu theo tiêu chuẩn ASTM D610 trong thử nghiệm mù muối	45
Bảng 2.5.	Mức độ đánh giá mẫu theo tiêu chuẩn ASTM D1654 trong thử nghiệm mù muối.....	45
Bảng 2.6.	Mức và khoảng biến thiên của 3 yếu tố Z_1 , Z_2 và Z_3	49
Bảng 2.7.	Ma trận phương án quay cấp II của quá trình biến tính.	49
Bảng 2.8.	Mức và khoảng biến thiên của 4 yếu tố Z_1 , Z_2 , Z_3 và Z_4	50
Bảng 2.9.	Ma trận phương án quay cấp II của quá trình tạo lớp đa kim loại	51
Bảng 3.1.	Hiệu suất gắn của 20 mẫu với tỉ lệ %KL [APTS]/[TNTs], nhiệt độ và thời gian khác nhau.....	58
Bảng 3.2.	Bảng tóm tắt các đỉnh đặc trưng của các nhóm liên kết trên bề mặt ống APTS-TNTs.	62
Bảng 3.3.	Giá trị độ mịn màng sơn của hệ sơn epoxy ống nano TiO_2 và hệ sơn epoxy ống nano APTS-TNTs sau một thời gian phân tán bằng máy siêu âm phá mẫu.....	67
Bảng 3.4.	Tổng hợp các tính chất cơ lý của 09 mẫu màng sơn.....	69
Bảng 3.5.	Tổng hợp kết quả TGA của màng sơn epoxy chứa ống nano TiO_2 và màng sơn epoxy chứa ống nano APTS- TiO_2 với các hàm lượng khác nhau.	73
Bảng 3.6.	Kết quả T_g của các mẫu màng sơn epoxy với các hàm lượng bột TiO_2 khác nhau	74
Bảng 3.7.	Khả năng chống ăn mòn của màng sơn epoxy chứa TNTs và màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs trên nền thép sau thời gian phun mù muối.....	75
Bảng 3.8.	Kết quả điện trở màng (R_m) và điện dung màng (C_m) từ giản đồ tổng trở.	80
Bảng 3.9.	Nồng độ các chất, độ pH và thể ăn mòn 31 mẫu.....	83

Bảng 3.10. Số liệu $I_{a,m}$, $E_{a,m}$ từ đường cong phân cực của mẫu thép nền và 4 mẫu đã được xử lý trong 4 dung dịch thụ động khác nhau trong thời gian 3 phút ở nhiệt độ phòng.....	87
Bảng 3.11. Thành phần các nguyên tố của lớp phủ thụ động trên nền thép (chiều dày quét 100 μ m).	87
Bảng 3.12. Tổng hợp tính chất cơ lý của màng sơn Zr/Ti/Mo-tính điện.	90
Bảng 3.13. Đánh giá mức độ phá hủy của màng sơn kẽm photphat-tính điện và Zr/Ti/Mo-tính điện trên nền thép JISG3141 sau thời gian thử nghiệm mù muối.	92
Bảng 3.14. Kết quả điện trở lớp thụ động (R_{td}) và điện dung lớp thụ động (C_{td}) từ giản đồ tổng trở.	94

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1.	Hình dạng và cấu trúc mạng lưới của tinh thể rutile (a), brookite(b) và anatase (c).....	6
Hình 1.2.	Cấu trúc ô mạng tinh thể của TiO_2 pha rutile và anatase	7
Hình 1.3.	Cấu trúc của hợp chất silane	10
Hình 1.4.	Cơ chế phản ứng silane hóa 2 giai đoạn trên bề mặt TiO_2	11
Hình 1.5.	Cơ chế bảo vệ tái kết tụ các hạt chất độn của hợp chất silane	12
Hình 1.6.	Cấu trúc nhựa epoxy.....	12
Hình 1.7.	Cơ chế đóng rắn epoxy bằng amin	14
Hình 1.8.	Cấu trúc mạch epoxy sau khi đóng rắn	14
Hình 1.9.	Biến tính hạt nano bằng 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane	19
Hình 1.10.	Biến tính các hạt nano TiO_2 bằng hai tác nhân silane gồm 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) và 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilane (IPTMS).....	20
Hình 1.11.	Quá trình ăn mòn kim loại trong dung dịch điện li	22
Hình 1.12.	Đường phân cực của hệ ăn mòn kim loại có thụ động.....	24
Hình 2.1.	Thiết bị siêu âm phá mẫu Sonics Vibracell.....	31
Hình 2.2.	Quy trình tổng hợp ống nano TiO_2	32
Hình 2.3.	Ống teflon và bình inox thủy nhiệt.	32
Hình 2.4.	Quy trình khảo sát phân tán 1 %KL của TNTs hoặc 1 %KL của APTS-TNTs trong môi trường dung môi (toluene và xylene).	34
Hình 2.5.	Quy trình tạo màng sơn epoxy chứa ống TNTs và sơn epoxy chứa APTS-TNTs.	35
Hình 2.6.	Quy trình tạo lớp màng thụ động đa kim loại Zr/Ti/Mo	36
Hình 2.7.	Sơn tĩnh điện cho các mẫu thép sau quá trình thụ động.....	37
Hình 2.8.	Các bước tiến hành đo độ bám dính bằng phương pháp rạch	39
Hình 2.9.	Thiết bị đo bám dính thủy lực Elcometer 108.	41
Hình 2.10.	Thiết bị kiểm tra độ bền va đập chuẩn Dupont.....	41
Hình 2.11.	Thiết bị đo độ bền uốn BGD 563, Buiged.....	42
Hình 2.12.	Thiết bị đo độ cứng bút chì BEVS 1301	42
Hình 2.13.	Thang đo độ cứng của bút chì.....	42
Hình 2.14.	Thiết bị đo chiều dày màng sơn DeFelsko Positector 6000	43
Hình 2.15.	Đường cong phân cực đo bằng phương pháp thế động	44
Hình 2.16.	Hệ thống thiết bị phân tích điện hóa đa năng PGS-HH10	44

Hình 2.17.	Thiết bị phun sương muối (Model SAM Y90-Đài Loan)	46
Hình 2.18.	Giản đồ tổng trở Nyquist (a) và giản đồ Bode (b) tương ứng với $R_1 = 50 \Omega$, $R_2 = 100 \Omega$ và $C = 0,5 \text{ mF}$	47
Hình 2.19.	Sơ đồ mạch điện tương đương của hệ sơn phủ cách điện	47
Hình 2.20.	Sơ đồ bình đo tổng trở điện hóa	48
Hình 3.1.	Giản đồ XRD của các mẫu ống nano TiO_2 sau khi tổng hợp ở các nhiệt độ 400, 900 và 1000 °C	53
Hình 3.2.	Phổ FTIR của sản phẩm ống nano TiO_2 sau khi thủy nhiệt.	54
Hình 3.3.	Ảnh TEM của mẫu a) hạt nano TiO_2 trước khi thủy nhiệt, b) ống nano TiO_2 sau khi thủy nhiệt, c) kích thước của ống nano.	55
Hình 3.4.	Giản đồ TGA của mẫu ống nano TiO_2 chưa biến tính và 5 mẫu APTS-TNTs (Mẫu theo số thứ tự 1, 5, 8, 13 và 14 trong Bảng 2.6)	56
Hình 3.5.	Giản đồ TGA và đường vi phân khối lượng của a) ống nano TiO_2 chưa biến tính và b) APTS-TNTs của mẫu 2.	57
Hình 3.6.	Đồ thị 3D thể hiện mối quan hệ giữa hiệu suất gắn đến 3 yếu tố ảnh hưởng	59
Hình 3.7.	Đồ thị thể hiện mối quan hệ tuyến tính giữa hiệu suất gắn (E_g) với a) tỉ lệ %KL [APTS/TNTs], b) nhiệt độ và c) thời gian.	59
Hình 3.8.	Giản đồ TGA và đường vi phân khối lượng của mẫu ống nano TiO_2 biến tính ở điều kiện tối ưu gồm 190 %KL [APTS/TNTs], 70 °C và 337 phút.	60
Hình 3.9.	Giai đoạn hình thành nhóm silanol trong môi trường toluene.	61
Hình 3.10.	Giai đoạn hình thành nhóm Si-O-Ti của phản ứng ống nano TiO_2 với APTS	61
Hình 3.11.	Phổ IR của các ống nano TiO_2 loại a) không biến tính, b) có biến tính bằng APTS (APTS-TNTs)	62
Hình 3.12.	Ảnh TEM của ống nano TiO_2 sau khi biến tính a) hình tổng thể, b) đo chiều dài ống và c) đo đường kính ống.	63
Hình 3.13.	Thời gian lắng của a) các ống nano TiO_2 , b) các ống nano APTS-TNTs trong toluene	64
Hình 3.14.	Sơ đồ phản ứng đóng rắn giữa nhóm chức $-\text{NH}_2$ của các ống nano APTS-TNTs và các nhóm epoxy ($-\text{CO}-$) của epoxy D.E.R 331.	65
Hình 3.15.	Phổ IR của a) hai hệ màng sơn epoxy chứa TNTs, màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs; b) kết quả phổ IR của hai hệ màng sơn với số sóng từ 2000-4000 cm^{-1} ; c) kết quả phổ IR của hai hệ màng sơn với	

số sóng từ 900-1500 cm^{-1} và d) kết quả phổ IR của hai hệ màng sơn với số sóng từ 600-1000 cm^{-1}	66
Hình 3.16. Ảnh thể hiện kết quả độ mịn màng sơn của hệ sơn epoxy ống nano TiO_2 với thời gian phân tán a) 10 phút, b) 15 phút, c) 25 phút, d) 30 phút, e) 35 phút và hệ sơn epoxy ống nano APTS-TNTs với thời gian phân tán f) 10 phút, g) 15 phút, h) 25 phút.....	68
Hình 3.17. Độ dày màng sơn của a,b) mẫu màng sơn epoxy chứa TNTs, c,d) mẫu màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs.....	68
Hình 3.18. Mẫu màng sơn a) hệ sơn epoxy ống nano TiO_2 , b) hệ sơn epoxy ống nano APTS-TNTs.....	69
Hình 3.19. Ảnh các mẫu sơn sau khi tiến hành đo a) độ bám dính, b) độ cứng, c) độ bền va đập và độ bền uốn.	70
Hình 3.20. Giảm đồ TGA của a) độ hút khối, b) vi phân khối lượng của hai hệ màng sơn chứa 5 %KL ống nano TiO_2 , 5 %KL ống nano APTS-TNTs.....	72
Hình 3.21. Kết quả DSC của mẫu màng sơn epoxy trắng.....	74
Hình 3.22. Kết quả thử nghiệm sau a) 500 giờ phun muối đối với mẫu màng sơn epoxy chứa TNTs, b) 500 giờ phun muối đối với mẫu màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs và c) 672 giờ phun muối đối với mẫu màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs.	75
Hình 3.23. Cơ chế rào chắn của màng sơn khi thêm ống nano TiO_2 (Hình bên trái) và khi thêm ống nano APTS-TNTs (Hình bên phải).....	76
Hình 3.24. Giảm đồ tổng trở Nyquist của màng sơn epoxy chứa a) ống nano TNTs và b) ống nano APTS-TNTs trên nền thép theo thời gian ngâm mẫu trong dung dịch NaCl 3,5 %.	77
Hình 3.25. Sơ đồ mạch điện tương đương ứng với hệ nền thép/màng sơn/dung dịch điện ly theo thời gian ngâm.....	79
Hình 3.26. Đồ thị so sánh điện trở màng và điện dung màng với thời gian ngâm trong NaCl 3% của hệ màng sơn epoxy chứa ống nano TNTs và hệ màng sơn chứa ống nano APTS-TNTs trên nền thép.	80
Hình 3.27. Quy trình tạo màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs.	81
Hình 3.28. Đường cong phân cực của 6 mẫu (mẫu thép, mẫu 1,6,9,14 và 23) ngâm trong từng dung dịch với nồng độ và thành phần theo Bảng 3.9. Tốc độ quét thế 10 mV/s.....	83

Hình 3.29. Đồ thị thể hiện mối quan hệ tuyến tính giữa thế ăn mòn (E_{am}) với a) nồng độ MoO_4^{2-} (g/L), b) nồng độ TiF_6^{2-} (g/L), c) nồng độ ZrF_6^{2-} (g/L) và d) pH.	84
Hình 3.30. Đường cong phân cực của thép nền và thép phủ lớp thụ động với dung dịch tối ưu. Tốc độ quét thế 10 mV/s.	85
Hình 3.31. Đường cong phân cực của a) MoO_4^{2-} , 17 g/L; b) K_2ZrF_6 , 7 g/L; c) H_2TiF_6 , 1 g/L khi pH thay đổi và d) từng dung dịch và hỗn hợp dung dịch tối ưu tại pH = 5. Tốc độ quét thế 10 mV/s.	86
Hình 3.32. Ảnh SEM của toàn bề mặt lớp thụ động Zr/Ti/Mo trên bề mặt thép.	88
Hình 3.33. Ảnh SEM của bề mặt a) mẫu thép, c) mẫu thép đã thụ động Zr/Ti/Mo và phổ EDX của bề mặt b) mẫu thép, d) lớp phủ Zr/Ti/Mo trên bề mặt mẫu thép.	88
Hình 3.34. Ảnh SEM của lớp thụ động kẽm photphat.	89
Hình 3.35. Độ dày màng sơn của a) màng sơn Zr/Ti/Mo-tính điện, b) màng sơn kẽm photphat-tính điện.	89
Hình 3.36. Bề mặt của lớp phủ Zr/Ti/Zr sau khi kiểm tra a) độ bám dính bằng phương pháp rạch, độ cứng; b) độ bền uốn và c) độ bền va đập.	90
Hình 3.37. Bề mặt kiểm tra độ bám dính bằng phương pháp thủy lực của a) màng sơn Zr/Ti/Mo-tính điện và b) màng sơn kẽm photphat-tính điện.	91
Hình 3.38. Kết quả khảo sát trong tủ muối của màng sơn kẽm photphat-tính điện sau a) 272 giờ phun muối và màng sơn Zr/Ti/Mo-tính điện sau b) 272 giờ, c) 361 giờ và d) 529 giờ phun muối.	91
Hình 3.39. Giản đồ tổng trở Nyquist của màng sơn a) kẽm photphat-tính điện và b) kẽm photphat-tính điện trên nền thép trong 30 ngày ngâm mẫu trong dung dịch NaCl 3%.	92
Hình 3.40. Giản đồ tổng trở Nyquist của màng sơn a) Zr/Ti/Mo-tính điện, b) Zr/Ti/Mo-tính điện trên nền thép trong 31 ngày và c) Zr/Ti/Mo-tính điện trên nền thép trong 32 ngày trong dung dịch NaCl 3,5 %.	93
Hình 3.41. Đồ thị so sánh điện trở màng và điện dung màng với thời gian ngâm trong NaCl 3% của màng sơn kẽm photphat-tính điện và màng sơn Zr/Ti/Mo-tính điện trên nền thép.	94
Hình 3.42. Sơ đồ mạch điện tương đương ứng với hệ nền thép/thụ động/màng sơn/dung dịch điện ly theo thời gian ngâm.	95
Hình 3.43. Quy trình tạo lớp thụ động Zr/Ti/Mo trên nền thép.	96

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Trong các lĩnh vực kinh tế - xã hội, kim loại và hợp kim đã và đang đóng một vai trò vô cùng quan trọng. Thép là một vật liệu không thể thiếu và ngày càng được sử dụng rộng rãi hơn. Tuy nhiên, cho đến ngày nay con người vẫn đối đầu với một vấn đề rất nghiêm trọng, đó là “ăn mòn kim loại”, và thép cũng là loại vật liệu dễ bị phá hủy do ăn mòn.

Ăn mòn kim loại (AMKL) là một quá trình hóa học hoặc điện hóa xảy ra khi kim loại tiếp xúc với môi trường. Quá trình ăn mòn sẽ dẫn đến suy giảm tính chất và phá hủy vật liệu kim loại. AMKL gây tổn thất lớn cho nền kinh tế, ước chừng khoảng 15 % tổng lượng thép sử dụng trên thế giới bị phá hủy do ăn mòn. Thiệt hại kinh tế do ăn mòn và phá hủy vật liệu trong môi trường này là một con số khổng lồ, ước chừng hàng trăm tỉ USD/năm. Ví dụ tổn thất ăn mòn hàng năm ở Mỹ là 300 tỉ \$ (1994), Đức – 117 tỉ DM (1994), Canada – 10 tỉ \$ (1979), Úc – 470 triệu A\$ (1973) và Nhật – 3 triệu \$ (những năm 70) [1], [2]. Quá trình ăn mòn không những gây tổn thất về kinh tế mà còn gây ô nhiễm môi trường do các sản phẩm ăn mòn hoặc các vật liệu bảo vệ bị phá hủy và rửa trôi theo mưa, bị hòa tan và ngấm vào đất, nước gây tác hại đến môi trường sinh thái và sức khỏe con người.

Việt Nam là một quốc gia có khí hậu nhiệt đới, nóng ẩm, mưa nhiều. Với trên 3000 km bờ biển, nền kinh tế nước ta có quan hệ mật thiết với môi trường, đặc biệt là môi trường biển, môi trường có độ xâm thực ăn mòn cao. Chính vì vậy nghiên cứu các quá trình ăn mòn vật liệu, tìm ra các biện pháp hạn chế quá trình ăn mòn đang là một trong các vấn đề cấp thiết, đang rất được quan tâm của các nhà khoa học và quản lý.

Có nhiều phương pháp chống ăn mòn kim loại được sử dụng như phương pháp bảo vệ bằng lớp phủ hữu cơ, thụ động kim loại, phương pháp bảo vệ catot (anot hy sinh hoặc áp dòng điện bên ngoài). Một trong những phương pháp đơn giản và thường được áp dụng nhiều trong thực tế là sử dụng lớp phủ hữu cơ. Lớp phủ hữu cơ có thể ngăn cản sự tiếp xúc trực tiếp của môi trường ăn mòn với vật liệu kim loại, hạn chế quá trình ăn mòn xảy ra. Ngoài ra, lớp phủ hữu cơ còn là lớp phủ trang trí, tạo vẻ đẹp thẩm mỹ cho các loại vật dụng.

Epoxy là loại nhựa được sử dụng phổ biến làm chất tạo màng cho lớp phủ trên các bề mặt kim loại với mục đích chống ăn mòn. Do nhựa epoxy có mật độ liên kết ngang cao, tạo hệ liên tục nên chúng đóng vai trò rào cản vật lý giữa bề mặt kim loại và môi trường ăn mòn, ngăn cản sự tiếp xúc trực tiếp của các tác chất ăn mòn với bề mặt kim loại [3], [4], [5]. Tuy nhiên, lớp phủ epoxy vẫn bị các tác nhân gây

ăn mòn như oxy, nước và ion Cl^- thẩm thấu hoặc xen kẽ vào các vết nứt để tiếp xúc với bề mặt kim loại. Do đó, mạng lưới nhựa epoxy cần phải được gia cường để tăng khả năng chống lại tải trọng cơ học cao, chịu va đập tốt và tạo rào cản vật lý trên bề mặt nhằm giảm thiểu sự ăn mòn đến nền thép. Sử dụng chất gia cường cho màng sơn được xem là biện pháp hữu hiệu, trong đó TiO_2 là vật liệu được lựa chọn và có nhiều công trình nghiên cứu làm chất gia cường cho hệ sơn.

Từ những năm 1950, các nhà khoa học đã nghiên cứu và ứng dụng TiO_2 trong nhiều lĩnh vực khác nhau, như làm chất xúc tác quang hoá [6], làm điện cực trong pin khô mặt trời [7], cảm biến khí [8]. Cách đây khoảng 30 năm, bột TiO_2 được sử dụng phổ biến làm chất tạo màu trắng trong sơn, chiếm gần 94% tổng lượng TiO_2 khai thác. Kasuga là người đầu tiên tổng hợp thành công ống nano TiO_2 , với đường kính trong và ngoài lần lượt là 5-7 và 8-10 nm bằng phương pháp thủy nhiệt. Phương pháp này là một phương pháp đơn giản, nhiệt độ tổng hợp thấp để hình thành cấu trúc ống kích thước nano [9], [10]. Hiện nay, ống nano TiO_2 (TNTs) đang được xem như một trong những vật liệu tiềm năng vì giá thành thấp, bền nhiệt, độ ổn định cao, không độc hại và không hấp thụ trong vùng ánh sáng khả kiến [11]. Mặt khác, nước ta có nguồn TiO_2 rất phong phú, phân bố dọc các vùng ven biển từ Thanh Hóa đến Bình Thuận, Bà Rịa-Vũng Tàu nên đây là nguồn cung ứng ổn định. Trước đây, hầu hết các nghiên cứu tập trung chủ yếu cải thiện tính chất cơ lý khi sử dụng nano TiO_2 trong sơn epoxy [12], [13], [14]. Nhưng gần đây, một vài tác giả cho rằng sự có mặt của ống nano TiO_2 (TNTs) trong nhựa epoxy không những cải thiện tính chất cơ lý [15], [16] mà còn cải thiện tính chất nhiệt [5] và tính chống ăn mòn [17], [18] so với khi hạt ở kích thước micro. Tuy nhiên, khả năng phân bố đồng đều ống nano TiO_2 trong nhựa là khá khó khăn, người ta chủ yếu sử dụng phương pháp siêu âm phá mẫu (ultrasonication) để phân tán TNTs trong sơn nhờ phá vỡ lực Van der Waals của kết tụ TNTs trong chất nền epoxy. Với mục đích nâng cao khả năng phân tán đồng đều của hệ cũng như tạo sự liên kết tốt giữa vật liệu gia cường và nền polyme, silane (loại 3-aminopropyl triethoxysilane) được sử dụng làm cầu nối trung gian giữa TNTs và epoxy, hợp chất 3-aminopropyl triethoxysilane (APTS), có cấu tạo một đầu Si-O- liên kết với nhóm -OH của TiO_2 và đầu kia -NH đóng vai trò chất đóng rắn với epoxy. Dựa trên nhu cầu ứng dụng thực tiễn và kết hợp các tính năng ưu việt của hai vật liệu sơn Epoxy và TiO_2 thông qua cầu nối silane, chúng tôi mong muốn chế tạo lớp phủ bảo vệ hệ epoxy-TNTs có tính chất cơ lý tốt, độ bền nhiệt cao và ứng dụng làm lớp phủ chống ăn mòn cho kim loại.

Sự khuếch tán của những tác nhân xâm thực tăng dần theo thời gian sử dụng, tiếp xúc với lớp thép gây ăn mòn bề mặt và giảm độ bám dính giữa lớp phủ và bề

mặt nền kim loại [19], [20]. Độ bám dính là một trong những yếu tố quan trọng quyết định hiệu quả bảo vệ, chống ăn mòn của màng. Chính vì vậy, lớp thụ động phủ trên bề mặt thép có thể làm tăng độ bám dính của màng hữu cơ với nền thép đồng thời nâng cao khả năng chống ăn mòn cho nền kim loại đã được sử dụng rộng rãi. Trước đây, lớp thụ động truyền thống cromat đã được sử dụng rộng rãi trong xử lý bề mặt của thép với khả năng chống ăn mòn cao. Tuy nhiên, Cr (VI) là chất độc hại, gây nguy cơ ung thư ở người và ô nhiễm môi trường cao, do đó, muối cromat bị cấm sử dụng từ năm 2006 bởi Luật bảo vệ môi trường EU, Tổ chức về hạn chế các chất độc hại (RoSH) [21] và Cơ quan Bảo vệ Môi sinh Hoa Kỳ (EPA) [22]. Trong xu thế phát triển bền vững, nhiều lớp phủ chứa các thành phần thân thiện với môi trường được các nhà khoa học trên thế giới tập trung nghiên cứu định hướng thay thế Cr (VI) như molybdate, phosphate, Ti/Zr và các nguyên tố đất hiếm [7], [23], [24], [25].

Lớp ức chế ăn mòn molybdate được đánh giá cao về khả năng thay thế cho ion cromat (VI) trong lĩnh vực bảo vệ kim loại bởi không những có khả năng chống ăn mòn tốt tương tự, mà còn là chất ức chế không độc hại, thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, chất ức chế ăn mòn molybdate chỉ đạt hiệu quả cao hơn khi có mặt của hợp chất oxy hóa. Bên cạnh đó, màng thụ động Ti/Zr cũng được đánh giá cao về khả năng ức chế ăn mòn trên bề mặt thép trong những thập kỷ gần đây [26].

Chính vì thế, việc nghiên cứu lớp phủ chứa Zr/Ti/Mo trên nền thép bằng phương pháp hóa học nhằm cải thiện khả năng bảo vệ kim loại dưới tác động của môi trường xâm thực cũng được đề cập đến trong luận án này.

Vì những lí do trên, chúng tôi chọn tên “*Nghiên cứu biến tính màng epoxy và nền thép nhằm nâng cao khả năng chống ăn mòn*” làm tên đề tài luận án Tiến sĩ.

2. Mục tiêu nghiên cứu

Tăng cường khả năng chống ăn mòn của nền thép bằng màng sơn epoxy được gia cường ống nano APTS-TiO₂ và lớp phủ thụ động đa kim loại Ti/Zr/Mo trên nền thép.

3. Nội dung nghiên cứu

Dựa trên mục tiêu, các nội dung nghiên cứu cụ thể:

1. Nghiên cứu lớp màng sơn epoxy chứa APTS-TiO₂

- Tổng hợp ống nano TiO₂: nghiên cứu thành phần và cấu trúc;
- Gắn APTS lên ống nano TiO₂, khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất gắn: nhiệt độ, thời gian và tỉ lệ phần trăm khối lượng [APTS]/ [TiO₂];
- Khảo sát quá trình phân tán APTS-TiO₂ trong nhựa epoxy: phương pháp phân tán, hàm lượng chất đóng rắn, thời gian phân tán và phương pháp phủ;

- Khảo sát tính chất cơ lý của màng sơn: độ bám dính, độ bền va đập, độ cứng và độ bền uốn. So sánh với màng sơn sử dụng ống TiO_2 chưa biến tính;
- Khảo sát tính chất nhiệt của màng sơn: Khảo sát tính chất nhiệt của màng sơn với tỉ lệ phần trăm khối lượng TiO_2 trong sơn epoxy;
- Khảo sát tính chất chống ăn mòn của màng sơn: dựa vào kết quả thử nghiệm mù muối và tổng trở EIS để đánh giá khả năng chống ăn mòn của màng sơn.

2. Nghiên cứu lớp phủ thụ động đa kim loại Ti/Zr/Mo

- Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến thế ăn mòn ($E_{a.m}$) của lớp màng: nồng độ ZrF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , MoO_4^{2-} và pH của hỗn hợp;
- Sự tạo thành của lớp thụ động, hình thái học và cấu trúc bề mặt;
- Khảo sát khả năng bám dính của lớp thụ động Ti/Zr/Mo;
- Khảo sát tính chất chống ăn mòn của lớp thụ động.

4. Phương pháp nghiên cứu

Các phương pháp nghiên cứu được sử dụng trong luận án:

- Các phương pháp phân tích đặc trưng vật liệu: phương pháp nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử quét, đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ, kính hiển vi điện tử truyền qua, phổ hồng ngoại, phân tích nhiệt khối lượng và phân tích nhiệt vi sai;
- Các phương pháp đánh giá tính chất cơ lý màng sơn: xác định độ bám dính, độ bền va đập, độ bền uốn, độ cứng và độ dày màng sơn;
- Các phương pháp đánh giá khả năng chống ăn mòn: phương pháp đường cong phân cực, thử nghiệm mù muối và đo tổng trở EIS;
- Phương pháp quy hoạch thực nghiệm: phương pháp quay cấp II theo Box và Hunter, tìm cực đại hàm mục tiêu, phương pháp xử lý số liệu thực nghiệm;

5. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

- Đối tượng nghiên cứu: thép SPCC-JISG 3141, lớp phủ epoxy và lớp đa kim loại Zr/Ti/Mo.

- Phạm vi nghiên cứu:

Đối với lớp màng epoxy biến tính:

+ Tổng hợp ống TiO_2 (TNTs) bằng phương pháp thủy nhiệt, đánh giá hình dạng và kích thước của TNTs;

+ Tổng hợp và đánh giá khả năng liên kết giữa TiO_2 với aminosilane và aminosilane với epoxy bằng FTIR, TGA và TEM;

+ Khảo sát tính chất cơ lý và tính chất nhiệt của màng TNTs/ epoxy;

+ Đánh giá khả năng bảo vệ kim loại nền: dựa vào thử nghiệm mù muối, đo tổng trở EIS.

Đối với nền kim loại biến tính:

- + Nghiên cứu điều kiện phủ lớp thụ động Zr/Ti/Mo lên trên bề mặt thép;
- + Xác định thành phần hóa học lớp thụ động và đề xuất cơ chế tạo màng;
- + Khảo sát độ bám dính, đánh giá khả năng bảo vệ kim loại nền: bằng thử nghiệm mù muối, đo tổng trở EIS.

6. Những đóng góp mới của luận văn

Biến tính bề mặt ống nano TiO_2 bằng APTS nhằm tăng cường khả năng chống ăn mòn của màng sơn epoxy. Mặc khác, bề mặt thép được bảo vệ bằng một lớp thụ động đa kim loại Ti/Zr/Mo đánh giá có khả năng thay thế lớp chromate trong tương lai.

7. Cấu trúc của luận án

Luận án được trình bày theo các chương mục chính sau:

Mở đầu

Chương 1. Tổng quan tài liệu

Chương 2. Phương pháp nghiên cứu và thực nghiệm

Chương 3. Kết quả và thảo luận

Kết luận và Kiến nghị

Danh mục các bài báo liên quan đến luận án

Tài liệu tham khảo

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN TÀI LIỆU

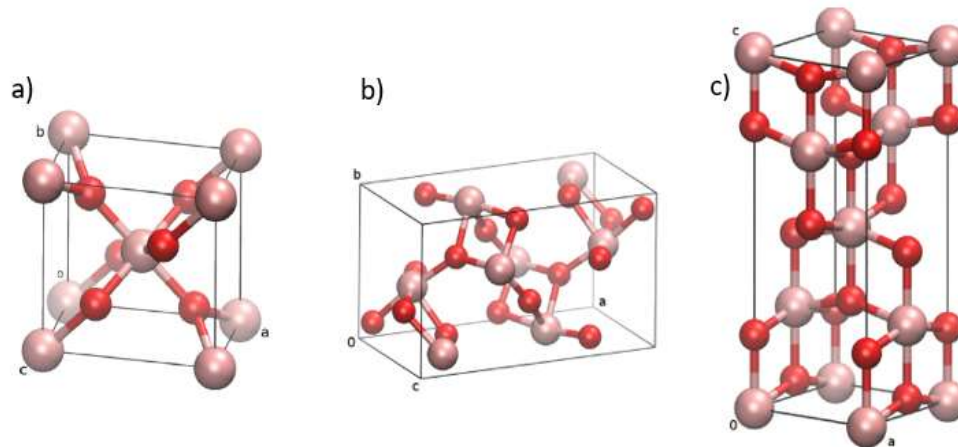
1.1 Lớp màng sơn epoxy sử dụng chất tạo màu ống nano TiO_2 biến tính.

1.1.1 Ống nano titan dioxit (TiO_2)

a) Cấu trúc tinh thể của TiO_2

Vật liệu TiO_2 có thể tồn tại dưới nhiều dạng thù hình khác nhau. Đến nay các nhà khoa học đã công bố những nghiên cứu về 7 dạng thù hình (gồm 4 dạng là cấu trúc tự nhiên, còn lại 3 dạng kia là dạng tổng hợp) của tinh thể TiO_2 . Trong đó, 3 dạng thù hình phổ biến và được quan tâm hơn đó là rutile, anatase, brookite. Pha rutile ở dạng bền, pha anatase và brookite ở dạng giả bền và dần chuyển sang pha rutile khi nung ở nhiệt độ cao (thường khoảng trên 900°C).

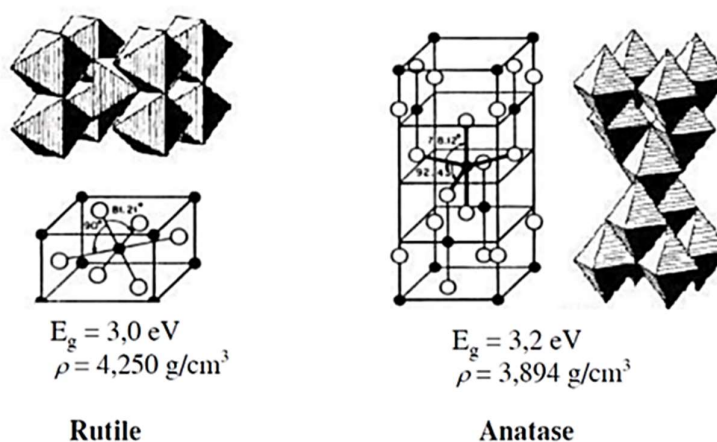
Tinh thể TiO_2 pha rutile và anatase đều có cấu trúc tứ diện (tetragonal) và được xây dựng từ các đa diện phối trí bát diện (octohedra), trong mỗi bát diện có 1 ion Ti^{4+} nằm ở tâm và 6 ion O^{2-} nằm ở 2 đỉnh, 4 góc như Hình 1.1.



Hình 1.1. Hình dạng và cấu trúc mạng lưới của tinh thể rutile (a), brookite (b) và anatase (c) [27].

Trong một ô cơ sở của tinh thể TiO_2 anatase có 4 ion Ti^{4+} và 7 ion O^{2-} . Mỗi bát diện tiếp giáp với 8 bát diện lân cận (4 bát diện chung cạnh và 4 bát diện chung góc).

Khoảng cách Ti-Ti trong tinh thể TiO_2 ở pha anatase (3,79 Å, 3,03 Å) lớn hơn trong pha rutile (3,57 Å; 2,96 Å) còn khoảng cách Ti-O trong tinh thể TiO_2 ở pha anatase (1,394 Å, 1,98 Å) nhỏ hơn trong pha rutile (1,949 Å, 1,98 Å) như Hình 1.2. Điều đó cũng ảnh hưởng đến cấu trúc điện tử, cấu trúc vùng năng lượng của hai dạng tinh thể và kéo theo sự khác nhau về các tính chất vật lý, hóa học của vật liệu.



Hình 1.2. Cấu trúc ô mạng tinh thể của TiO_2 pha rutile và anatase [7].

b) Các tính chất hóa lý của TiO_2

TiO_2 là chất rắn màu trắng, khi nung nóng có màu vàng và khi làm lạnh, trở lại màu trắng, TiO_2 có độ cứng cao, khó nóng chảy ($T_{nc} = 1870^\circ\text{C}$), có khối lượng mol là $M = 79,88 \text{ g/mol}$ và khối lượng riêng: $4,13 - 4,25 \text{ g/cm}^3$.

Ở pha tinh thể khác nhau, cấu trúc khác nhau, tính chất của TiO_2 cũng có sự khác biệt. Bảng 1.1 liệt kê các thông số vật lý của TiO_2 ở hai dạng thù hình chính anatase và rutile. Các số liệu cho thấy TiO_2 anatase có độ xếp chặt kém hơn TiO_2 rutile. Do đó, rutile là pha bền của TiO_2 còn anatase là pha giả bền. Ở dạng tinh thể với kích thước lớn, TiO_2 rutile bền ở áp suất thường, nhiệt độ thường và ở mọi nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ nóng chảy của nó. Sự khác nhau về cấu trúc tinh thể của vật liệu ở các pha khác nhau cũng dẫn đến sự khác nhau về cấu trúc các vùng năng lượng trong tinh thể của chúng.

Bảng 1.1. Một số thông số vật lý của pha anatase và rutile

Tính chất	Anatase	Rutile
Cấu trúc tinh thể	Tetragonal	Tetragonal
Thông số mạng a (Å)	3,78	4,58
Thông số mạng c (Å)	9,49	2,95
Khối lượng riêng (g/cm^3)	3,895	4,25
Chỉ số khúc xạ	2,52	2,71
Độ rộng vùng cấm (eV)	3,25	3,05
Độ cứng Mohs	5,5-6,0	6,0-7,0
Hằng số điện môi	31	114
Nhiệt độ nóng chảy	Nhiệt độ cao chuyển thành rutile	1830-1850 $^\circ\text{C}$

TiO_2 là hợp chất khá trơ về mặt hoá học, không tác dụng với nước, dung dịch axit loãng và kiềm (trừ HF). TiO_2 tác dụng chậm với dung dịch H_2SO_4 nồng độ cao khi đun nóng và tác dụng với kiềm nóng chảy.

Các dạng oxit, hydroxit và các hợp chất của Ti^{4+} đều có tính lưỡng tính. TiO_2 có một số tính chất ưu việt thích hợp làm chất xúc tác quang:

- Hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại, cho ánh sáng trong vùng hồng ngoại và khả kiến truyền qua;
- Là vật liệu có độ xốp cao vì vậy tăng cường khả năng xúc tác;
- Ái lực bề mặt TiO_2 đối với các phân tử rất cao, do đó dễ dàng phủ lớp TiO_2 lên các bề mặt khác nhau với độ bám dính tốt;
- Giá thành thấp, dễ sản xuất với số lượng lớn, trơ hóa học, không độc hại, thân thiện với môi trường và có khả năng tương hợp sinh học cao.

Trong các dạng thù hình của TiO_2 thì dạng anatase thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao hơn các dạng còn lại. Mặc dù rutile có thể hấp thụ cả tia tử ngoại và những tia gần với ánh sáng nhìn thấy, còn anatase chỉ hấp thụ được tia tử ngoại nhưng khả năng xúc tác của anatase nói chung cao hơn rutile.

c) Tổng hợp TiO_2 cấu trúc nano bằng phương pháp thủy nhiệt

Có rất nhiều phương pháp được sử dụng để tổng hợp TiO_2 có cấu trúc nano như: phương pháp thủy nhiệt [28], [29], [30], [31], [32], [33], phương pháp anot điện hóa [34], [35], [36], phương pháp template [37], [38], phương pháp sol-gel [39], [40], [41]. Tùy thuộc vào phương pháp tổng hợp, các tính chất ưu việt như diện tích bề mặt, thể tích mao quản và khả năng trao đổi ion cũng khác nhau [42], [43].

Trong nghiên cứu này, phương pháp thủy nhiệt được sử dụng để tổng hợp cấu trúc ống nano TiO_2 vì phương pháp đơn giản, dễ triển khai ở quy mô lớn và hiệu quả cao để tổng hợp ống nano TiO_2 có kích thước mao quản lớn, tỉ lệ chiều dài /đường kính cao [44], [45], [46].

Một quy trình chuẩn của phương pháp thủy nhiệt được thiết lập xuyên suốt từ năm 1998 [45] đến nay, các ống nano TiO_2 này được hình thành từ phản ứng giữa bột TiO_2 với dung dịch NaOH dưới áp suất và nhiệt độ cho trước trong một hệ thống kín. Rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến sự hình thành của ống nano TiO_2 , trong đó có ba yếu tố chính nhất gồm: nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt, quá trình rửa axit và nhiệt độ thiêu kết. Các tính chất và hình thái học của ống nano TiO_2 như diện tích bề mặt riêng, cấu trúc tinh thể, đường kính và chiều dài ống phụ thuộc vào điều kiện tổng hợp thủy nhiệt [28].

Hiệu suất, chiều dài và hình thái của ống nano TiO_2 tăng lên cùng với nhiệt độ thủy nhiệt, và nhiệt độ tối ưu nằm trong khoảng từ 100 °C cho đến 200 °C. Sự

chuyển đổi từ nano dạng tấm sang nano dạng ống hay sợi được bắt đầu ở nhiệt độ 90 °C. Mỗi một ống với chiều dài tối đa khoảng vài μm đạt được ở 150 °C. Đường kính bên trong và diện tích bề mặt riêng đạt cực đại khi nhiệt độ này nằm trong khoảng 130 đến 150 °C [30].

GS. Kasuga [45] đã khẳng định rằng quá trình rửa axit là một bước trong quá trình hình thành TNTs, nhưng các nhà khoa học khác lại cho rằng quá trình này đơn giản chỉ là quá trình trao đổi ion giữa Na^+ và H^+ chứ không ảnh hưởng gì đến sự tạo thành của ống nano TiO_2 . Đồng ý với quan điểm của GS. Kagusa, GS. Wang.B.X [47] quá trình rửa bằng axit này ảnh hưởng đáng kể đến các tính chất quan trọng khác của cấu trúc nano cuối cùng, như thành phần nguyên tố, khả năng thiêu kết và diện tích bề mặt riêng của ống nano.

Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết được các nhà khoa học xem xét trong một thời gian dài. Các pha chủ yếu xuất hiện cuối cùng bao gồm brookite TiO_2 , anatase TiO_2 , rutile TiO_2 , $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ phụ thuộc vào nhiệt độ nung. Theo nghiên cứu của GS. Yu [48], bắt đầu có sự chuyển pha từ anatase sang rutile của hạt nano TiO_2 khi nhiệt độ thiêu kết ở 700 °C. Nhưng theo GS. Tsai [49] lại cho rằng sự chuyển pha trên bắt đầu ở 900 °C và nhiệt độ thủy nhiệt trước đó ở 130 °C.

d) Ứng dụng của ống nano TiO_2 trong sơn

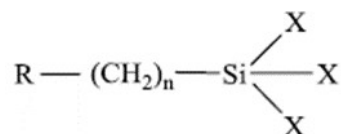
TiO_2 được sử dụng trong sản xuất sơn tự làm sạch, tên chính xác của loại này là sơn quang xúc tác TiO_2 [50], [51]. Nguyên lý hoạt động của sơn như sau: sau khi các vật liệu được đưa vào sử dụng, dưới tác dụng của tia cực tím trong ánh sáng mặt trời, oxi và nước trong không khí, TiO_2 sẽ hoạt động như một chất xúc tác để phân hủy bụi, rêu, mốc, khí độc hại, hầu hết các chất hữu cơ bám trên bề mặt vật liệu thành H_2O và CO_2 [52]. TiO_2 không bị tiêu hao trong thời gian sử dụng do nó là chất xúc tác không tham gia vào quá trình phân hủy. Các chất hữu cơ béo, rêu, mốc bám chặt vào sơn có thể bị oxi hóa bằng cặp điện tử – lỗ trống được hình thành khi các hạt nano TiO_2 hấp thụ ánh sáng và như vậy chúng được làm sạch khỏi màng sơn. Ngoài ra, TiO_2 còn được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như xử lý các ion kim loại nặng trong nước [53], chế tạo pin mặt trời [54], [55], [56], làm sensor [57] để nhận biết các khí trong môi trường ô nhiễm nặng, trong sản xuất bồn rửa tự làm sạch bề mặt trong nước, làm vật liệu sơn trắng do khả năng tán xạ ánh sáng cao, sử dụng tạo màng lọc xúc tác trong máy làm sạch không khí, máy điều hòa.

TiO_2 được sử dụng trong sơn để tạo màu trắng sữa, sáng và bền màu hoặc sử dụng như một loại màu nền làm nổi cho các màu sắc khác [58]. TiO_2 có tính chất chống ăn mòn cao nên được sử dụng để chế tạo sơn cho cầu cống, các công trình xây dựng và thiết bị chống ăn mòn khí quyển [59], [60], [61], [62]. TiO_2 còn có tính

không thấm ướt, có độ bền hóa và bền nhiệt cao nên được dùng để sơn vỏ tàu thủy, vỏ máy bay, các ống dẫn chịu nhiệt, các thiết bị ngâm trong nước như: ngư cụ, tàu ngầm. Ngoài ra, TiO_2 có tính bền cơ học nên được dùng để sơn lót trong sơn phủ ngoài các thiết bị chịu áp suất cao [63]. Đặc biệt, bột ống nano TiO_2 được phân tán trong sơn nhằm mục đích cải thiện khả năng chống ăn mòn màng sơn theo cơ chế che chắn, thay thế hạt nano TiO_2 [10].

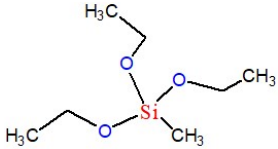
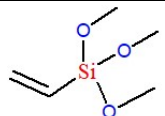
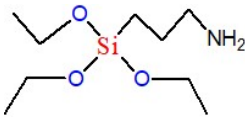
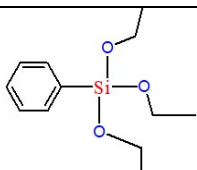
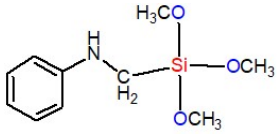
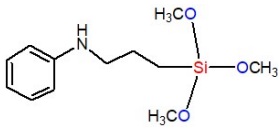
1.1.2 Biến tính- silane

Các hợp chất silane được sử dụng rộng rãi nhất là các axit hữu cơ chứa một hợp chất hữu cơ và ba nhóm thế X. Cấu trúc tổng quát của một hợp chất silane được thể hiện ở Hình 1.3.



Hình 1.3. Cấu trúc của hợp chất silane

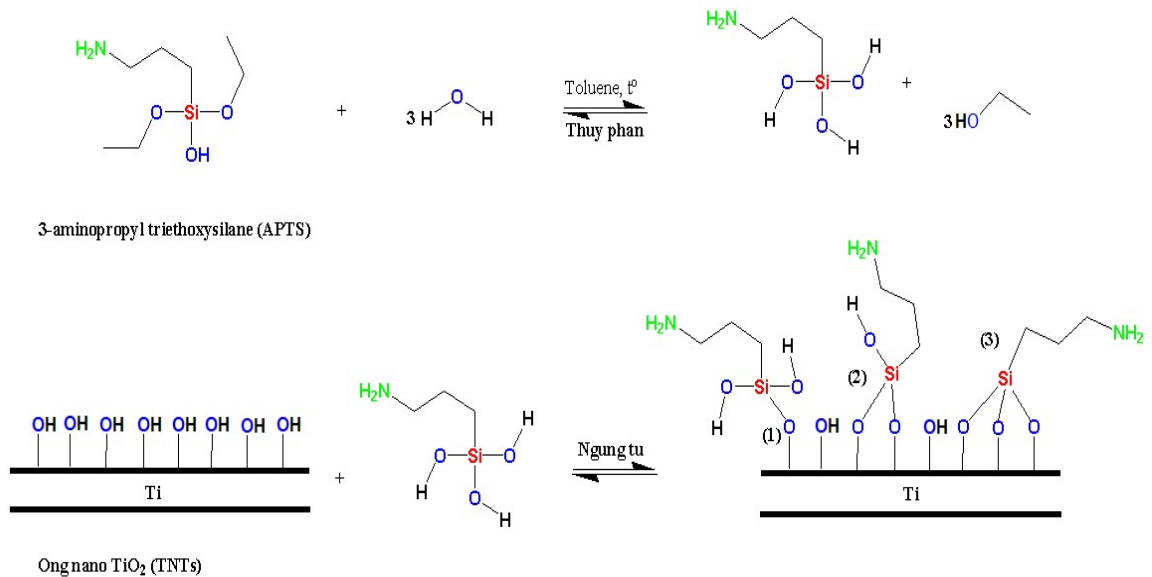
Bảng 1.2. Một số các alkoxisilane được sử dụng phổ biến

Methyltriethoxysilane (MTES)	
Vinyltrimethoxysilane (VTMS)	
3-aminopropyl triethoxysilane (APTS)	
Phenyltrimethoxysilane (PTMS)	
Phenylaminomethyltrimethoxysilane (PAMTM)	
Trimethoxy[3-(phenylamino)propyl]silane (TEPAP)	

Các nhóm thế hữu cơ có thể chứa một nhóm chức hữu cơ –R (Bảng 1.2), mà cũng có thể là một nhóm chức không thủy phân đơn giản (ví dụ, Si-CH₃) hoặc polyme hóa các monome, chẳng hạn như nhựa vinyl, methacryl hoặc các nhóm epoxy. Những nhóm chức hữu cơ tạo điều kiện liên kết cộng hóa trị với phân tử hữu cơ khác. Các nhóm phản ứng có thể là một nguyên tử hydro (silic hydrua), các chất dẫn xuất halogen-silicon (ví dụ, một chlorosilane), hoặc các nhóm alkylxycilan có khả năng thủy phân. Các dẫn xuất này có thể được sử dụng để liên kết cộng hóa trị với một số phân tử nhất định hoặc các chất nền vô cơ. Ưu điểm của các dẫn xuất silane này là thúc đẩy sự liên kết của một phân tử hữu cơ với một hạt vô cơ, bề mặt, hoặc chất nền.

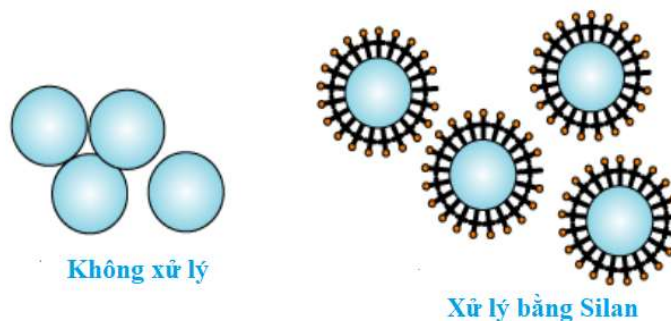
Theo nhiều công trình nghiên cứu [64], [65], [66], [67], [68], [69], [70] về biến tính bề mặt hợp chất vô cơ thì phản ứng giữa các hợp chất silane với TiO₂ có thể xảy ra theo cơ chế 2 giai đoạn (Hình 1.4) như sau:

- Giai đoạn 1: Thủy phân hợp chất silane tạo thành nhóm silanol.
- Giai đoạn 2: Ngưng tụ silanol thành oligome, hình thành liên kết hidro giữa các oligome với nhóm OH trên bề mặt TiO₂.



Hình 1.4. Cơ chế phản ứng silane hóa 2 giai đoạn trên bề mặt TiO₂.

Sau khi được biến tính bề mặt, các hạt TiO₂ sẽ xuất hiện các nhóm chức của phân tử silane trên bề mặt của chúng. Chính bề mặt của các hạt TiO₂ được biến tính đã cải thiện khả năng tương tác pha với chất nền polyme thông qua các tương tác giữa polyme và các nhóm chức trên phân tử silane ngăn cản quá trình tái kết tụ của các hạt (Hình 1.5), đồng thời làm cho hỗn hợp có độ nhớt thấp hơn so với các hạt TiO₂ không được xử lý. Điều này làm cho quá trình gia công trở nên dễ dàng hơn, độ đồng nhất cao hơn và chất lượng bề mặt sản phẩm tốt hơn.



Hình 1.5. Cơ chế bảo vệ tái kết tụ các hạt chất độn của hợp chất silane [71].

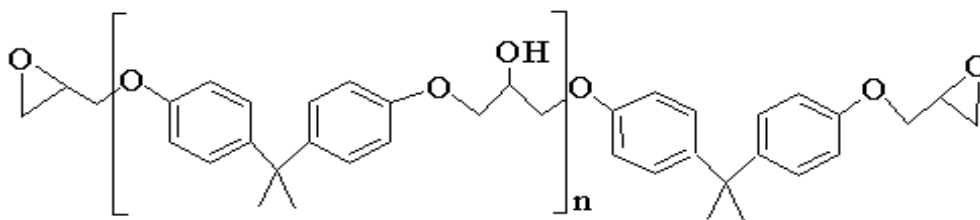
Trong nghiên cứu này, APTS được chọn là tác nhân gắn kết cho nhựa epoxy với ống nano TiO_2 và sử dụng cơ chế để giải thích và đánh giá cho các kết quả thực nghiệm.

APTS ở dạng lỏng, trong suốt không màu, có khối lượng riêng 0,946 g/mL, khối lượng mol là 221,37 g/mol. Nhiệt độ sôi là 217 °C tại áp suất 760 mmHg. Nhiệt độ hóa rắn nhỏ hơn -70 °C.

1.1.3 Nhựa epoxy

Nhựa epoxy là các hợp chất hoặc hỗn hợp các hợp chất có khối lượng phân tử cao với sự hiện diện của một hoặc nhiều nhóm epoxite (Hình 1.6). Nhựa epoxy là polyme mạch thẳng mà trong phân tử chứa những nhóm epoxy (oxietiten) thu được do phản ứng đa ngưng tụ của một phenol lưỡng chức (điển hình nhất là diphenolpropan – Bisphenol A) với epichlorhidrin [72].

Công thức cấu tạo tổng quát của nhựa epoxy từ bisphenol A như sau:



Hình 1.6. Cấu trúc nhựa epoxy.

Một số loại nhựa epoxy thường gặp là:

- Nhựa Epoxy Bisphenol A;
- Nhựa Epoxy Bisphenol F;
- Nhựa Epoxy novolac;
- Nhựa Epoxy nhiều nhóm chức.

DGEBA (Diglycidyl ether of Bisphenol A) là nhựa epoxy quan trọng nhất về mặt thương mại. Quá trình đóng rắn của epoxite có thể được thực hiện bằng cách sử dụng các chất đóng rắn khác nhau. Tuy nhiên, các amin là chất đóng rắn được sử dụng

dụng rộng rãi nhất bởi việc kiểm soát phản ứng epoxy-amine tốt, dễ dàng hơn. Việc lựa chọn nhựa epoxy, cùng với tính chất hóa học và lượng sử dụng các chất đóng rắn, có ảnh hưởng trực tiếp đến mật độ liên kết ngang là yếu tố quyết định đến tính chất cơ học của nhựa được đóng rắn.

a) Tính chất hóa học của nhựa epoxy

- Nhựa epoxy có hai nhóm chức hoạt động: nhóm epoxy và nhóm hydroxyl.
- Tính phân cực và sức căng vòng tạo cho vòng oxyetylen có hoạt tính mạnh. Do đó nhóm epoxy có thể tham gia phản ứng với nhiều tác nhân khác [73].

b) Đóng rắn nhựa epoxy

Nhựa epoxy chỉ được sử dụng có hiệu quả sau khi đã chuyển sang trạng thái rắn, nghĩa là hình thành liên kết ngang giữa các phân tử nhờ phản ứng với tác nhân đóng rắn, tạo cấu trúc không gian ba chiều, không nóng chảy, không hòa tan [71], [74]. Cấu trúc nhựa epoxy, chất đóng rắn và điều kiện phản ứng có ảnh hưởng quyết định đến nhiệt độ thủy tinh hóa T_g , độ bền môi trường, tính chất cơ lý của nhựa epoxy. Việc lựa chọn sử dụng chất đóng rắn tùy thuộc vào mục đích sử dụng và công nghệ gia công.

Chất đóng rắn nhựa epoxy chia thành 2 loại: Xúc tác hay khâu mạch.

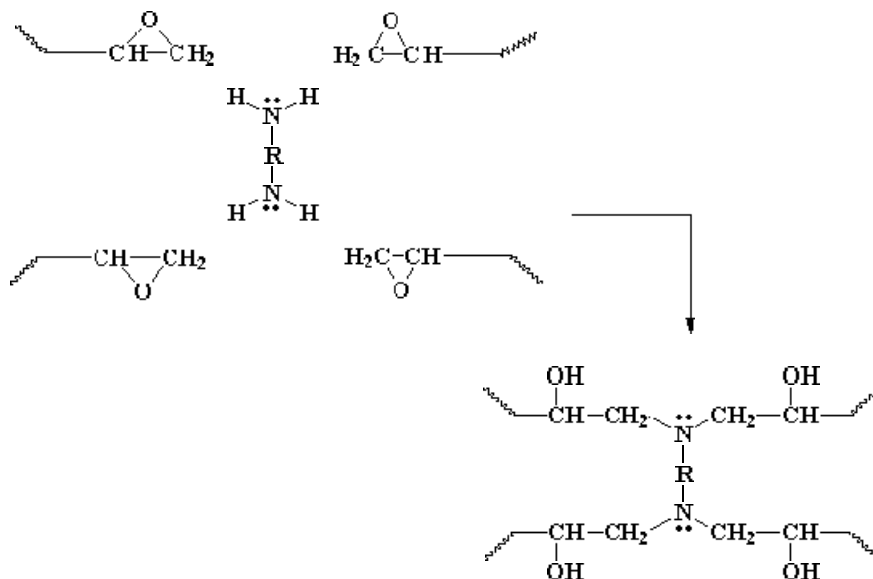
- Chất đóng rắn xúc tác là chất có tác dụng khơi mào phản ứng trùng hợp bao gồm amin bậc 3, axit lewis, BF_3 và BF_5 ;
- Chất đóng rắn khâu mạch tham gia trực tiếp vào hệ thống các liên kết ngang là hợp chất đa chức có khả năng phản ứng với nhóm epoxy, nhóm hydroxyl của phân tử epoxy để chuyển các oligoma epoxy thành polyme không gian. Chất đóng rắn khâu mạch có thể mang tính chất axit hoặc bazơ. Các tác nhân đóng rắn bazơ bao gồm amin bậc 1, bậc 2; mạch thẳng, thơm, vòng béo hoặc dị vòng [71],[72], [74].

Phổ biến nhất là hexanmetylendiamin: $H_2N(CH_2)_6NH_2$ và các sản phẩm ngưng tụ giữa ammoniac và dicloetan có công thức tổng quát $H_2N(CH_2-CH_2-NH)_nH$.

Ví dụ: $n = 1$	Etylendiamin (EDA)
$n = 2$	Dietylentriamin (DETA)
$n = 3$	Trietylentramin (TETA)

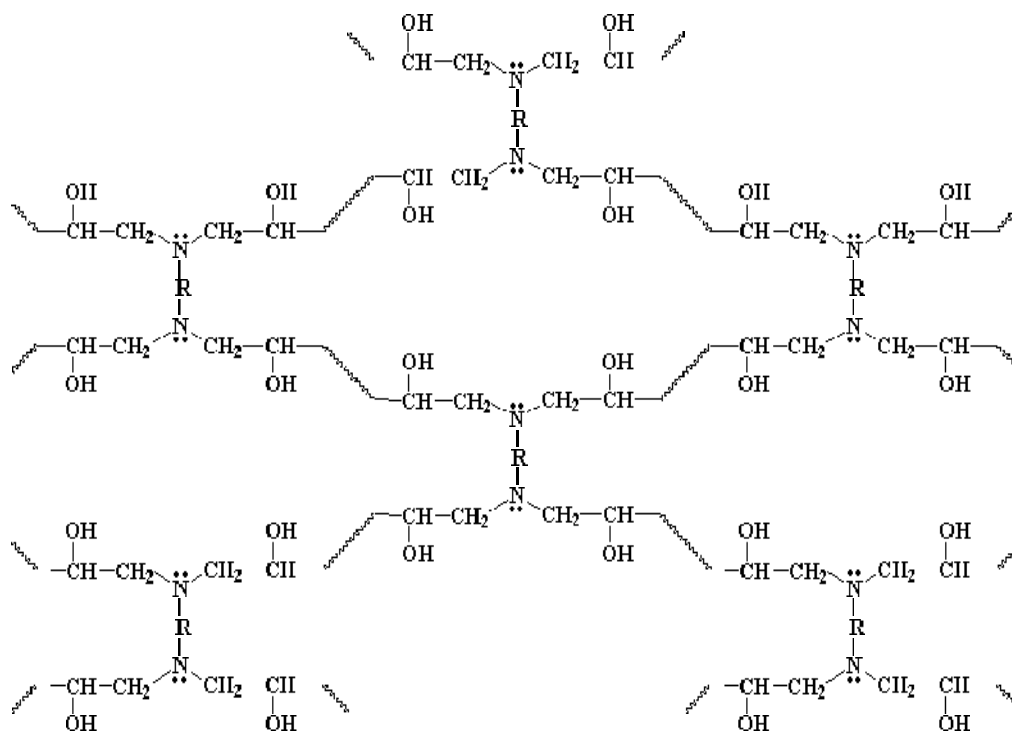
Cơ chế đóng rắn: H hoạt động của amin kết hợp với oxy của nhóm epoxy để mở vòng tạo nhóm hydroxyl, sau đó nó tiếp tục phản ứng với các nhóm epoxy khác.

Ví dụ: chất đóng rắn loại diamin kết hợp với các nhóm epoxy ở Hình 1.7



Hình 1.7. Cơ chế đóng rắn epoxy bằng amin [74].

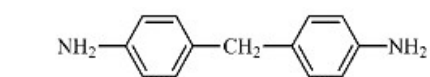
Quá trình xảy ra tương tự với các nguyên tử nitơ còn lại trên phân tử amin, tạo cấu trúc mạng không gian (Hình 1.8):



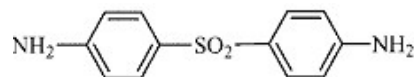
Hình 1.8. Cấu trúc mạch epoxy sau khi đóng rắn [74].

Ngoài ra còn có một số các amin thơm sau cũng được sử dụng để đóng rắn nhựa epoxy:

Một số amin thơm:

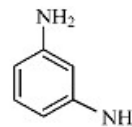


4,4'- Diaminodiphenylmetan (DDM)



4,4' –Diaminodiphenylsunfon (DDS)

m- Phenylendiamin (MPD)



Ngoài ra cũng có thể đóng rắn epoxy bằng anhydrit axit. Phản ứng này thường cần xúc tác là amin bậc 3 hoặc axit Lewis để mở vòng anhydrite axit. Phản ứng giữa nhựa epoxy với chất đóng rắn anhydrit thường đòi hỏi thời gian dài và nhiệt độ cao để đảm bảo quá trình đóng rắn xảy ra hoàn toàn. Nhựa đóng rắn có độ co ngót thấp, khả năng cách điện tuyệt vời. Cơ chế đóng rắn nhựa epoxy bằng anhydrit phức tạp do trong quá trình đóng rắn có thể xảy ra các phản ứng cạnh tranh, đặc biệt là khi thêm chất xúc tiến vào để tăng tốc độ đóng rắn.

c) Tính chất của epoxy

Nhựa epoxy được ứng dụng nhiều trong kỹ thuật, đời sống do có những tính chất tốt:

- Cấu trúc hóa học của nhựa epoxy làm cho chúng có độ bền hóa học cao, có khả năng chịu được trong những điều kiện ăn mòn khắc nghiệt. Những tính chất này có được là do mạch phân tử có chứa vòng thơm và tính ổn định hóa học của các liên kết ether phenolic;

- Nhựa epoxy có khả năng bám dính tốt với nhiều loại vật liệu như kim loại, gỗ, xi măng, thủy tinh, ceramic và nhiều chất dẻo khác. Điều này là do sự có mặt của các nhóm ether và hydroxyl phân cực trong nhựa;

- Độ co ngót trong quá trình đóng rắn thấp nên đảm bảo kích thước chính xác cho các kết cấu linh kiện và cho phép sản xuất keo có độ bền cao;

- Những hình dạng phức tạp có thể được tái sản xuất một cách dễ dàng bằng cách sử dụng hệ nhựa epoxy lỏng đóng rắn ở nhiệt độ phòng;

- Tính chất vật lý tốt, chẳng hạn: tính dẻo dai, tính linh động và độ chống mài mòn cao;

- Mặc dù có giới hạn nhiệt độ, nhựa epoxy nhìn chung thể hiện những tính chất tốt hơn so với hầu hết các loại nhựa nhiệt dẻo ở nhiệt độ cao.

d) Ứng dụng của epoxy

Nhựa epoxy được sử dụng trong nhiều các lĩnh vực khác nhau như làm keo dán, sơn, composite, vật liệu cách điện.

Trong những năm gần đây, nhựa epoxy hầu như đã trở thành cơ sở cho

những loại keo lý tưởng. Tuy giá thành của nhựa cao, nhưng bằng những tính chất rất quý giá như chịu được tác động của môi trường, ít co ngót trong quá trình đóng rắn, có lực liên kết nội với sự kết dính tốt với các vật liệu khác như gỗ, kim loại, thủy tinh nên được sử dụng rộng rãi để dán đồ sứ, kim loại, thủy tinh, chất dẻo và nhiều vật liệu khác, đáp ứng được yêu cầu của nhiều ngành công nghiệp khác nhau.

Nhựa epoxy được ứng dụng làm 2 loại sơn: sơn lót, sơn phủ. Tuy nhiên được sử dụng làm sơn lót nhiều hơn vì có tính chất bám dính tốt với nhiều bề mặt vật liệu khác nhau. Sơn epoxy có những tính chất cơ lý ưu việt như độ bám dính tốt, độ cứng cao, khả năng đàn hồi và chống va đập tốt. Chống ăn mòn hóa học tốt, chịu nước, chịu axit, chịu nhiều dung môi hữu cơ rất tốt, đặc biệt là chịu kiềm. Tuy nhiên sơn epoxy sử dụng chất đóng rắn amin độc hại.

Ngoài ra còn có một số ứng dụng đặc biệt khác như epoxy trong suốt kháng UV dùng để sản xuất các sản phẩm trang trí cho phương tiện thể thao, xe hơi, các sản phẩm chịu thời tiết, các chi tiết khoe vân sợi carbon. Epoxy gốc nước có khả năng đóng rắn trong môi trường nước, thích hợp cho các công trình ngầm dưới biển, sông, dưới lòng đất.

1.1.4 Tình hình nghiên cứu sử dụng ống nano TiO_2 biến tính trong sơn epoxy

Trong những năm gần đây, biến đổi khí hậu đang là vấn đề được đặt ra trên toàn thế giới. Các vật liệu tiếp xúc với môi trường khắc nghiệt trở nên dễ dàng hư hỏng và sử dụng được thời gian ngắn. Điều đó đặt ra vấn đề cần tạo màng sơn để cải thiện sự bảo vệ bề mặt vật liệu hoặc tạo ra một vật liệu mới có khả năng chống, chịu được các tác động của môi trường. Trước nhu cầu đó, một sản phẩm màng phủ bảo vệ có nguồn gốc từ nhựa epoxy đã, đang được các nhà khoa học nghiên cứu và hoàn thiện.

Nhựa epoxy nhìn chung được sử dụng như mạng lưới polyme bởi khả năng ổn định nhiệt độ tốt, độ bền môi trường và tính chất cơ học, hóa học và điện tốt [8], [49], [75], [76], [77]. Tuy nhiên, tính chất giòn của nhựa epoxy (EP) đã giới hạn ứng dụng của EP trong một số các sản phẩm yêu cầu độ bền đứt gãy và va đập cao. Một cách để cải thiện tính chất này của nhựa EP là đưa chất độn (filler) vào trong mạng nhựa mà không làm giảm đáng kể tính dẻo của màng. Một số nhóm nghiên cứu [65], [79], [80], [81] đã chỉ ra rằng chất độn kích thước nano (bao gồm vô cơ và hữu cơ) là một trong các lựa chọn hợp lý để gia cường mạng lưới EP. Các chất độn kích thước nano có diện tích bề mặt lớn làm cho chúng có hoạt tính cao và liên kết tốt với mạng. Sự hòa nhập của chúng vào nhựa EP có thể cải thiện nhiều tính chất của mạng lưới như: môđun uốn, độ bền uốn, độ bền kéo đứt và môđun kéo đứt. Ngoài ra phải kể đến sự tăng khả năng chống ăn mòn của nền theo cơ chế che chắn. Mức độ cải thiện phụ thuộc chủ yếu vào tỉ lệ khối lượng [6], [82], loại và tính chất

của chất độn. Vì vậy, cần phải có sự chọn lựa loại chất độn phù hợp nhằm cung cấp các tính chất tối ưu, đồng thời giảm thiểu các ảnh hưởng xấu đến màng sơn epoxy.

Nhóm tác giả Trịnh Anh Trúc và các cộng sự [83] đã khảo sát tính chất và khả năng bảo vệ thép bằng hạt nanosilica hydrid với đề tài “ Tổng hợp nano silica đóng vai trò như chất ức chế ăn mòn của lớp phủ hữu cơ”. Kết quả cho thấy lớp màng sơn có khả năng bảo vệ chống ăn mòn nền thép cacbon. Tuy nhiên, để khắc phục khả năng phân tán của hạt nano silica trong sơn, nhóm đã tiến hành biến tính hạt nano silica bằng N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane. Kết quả cho thấy sử dụng nano silica biến tính làm tăng khả năng phân tán và đồng thời tăng khả năng chống ăn mòn của màng sơn epoxy giàu kẽm, tốt nhất khi sử dụng 3 % lượng nano silica. Nhóm tác giả của GS. Trần Vĩnh Diệu và cộng sự [84] cũng đã nghiên cứu ảnh hưởng của hạt nano silica đã được biến tính bằng 3-aminopropyl triethoxysilane (APTS) đến tính chất cơ học của màng polyme epoxy DER671X75. Kết quả cho thấy Nanosilica và nanosilica biến tính APTES với hàm lượng 1 % làm tăng đáng kể độ bền va đập của màng phủ polyme epoxy DER 671X75 từ 5 lên 57,5-60 Kg.cm. Khả năng chịu nhiệt của các tổ hợp được sắp xếp theo trình tự: DER 671-1%Si > DER 671 > DER 671-1 % mSi15 (mSi15 là mẫu sử dụng 15 % hàm lượng APTS để biến tính vào nanosilica so với khối lượng của nanosilica).

Nhóm tác giả Vũ Phước Giang và các cộng sự [85] đã công bố công trình nghiên cứu sử dụng ống nano cacbon (CNT) với mục đích khảo sát khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép cacbon của màng sơn epoxy giàu kẽm. Kết quả cho thấy nồng độ CNT trong khoảng từ 0,5-3 % làm gia tăng thêm một số tính chất cơ lý của màng sơn như độ bền uốn và độ bền va đập. Màng sơn epoxy chứa khoảng 70 % bột Zn và khoảng 1-2 % CNT cho tính chất cơ lý của màng tốt nhất. Đồng thời, CNT làm thay đổi tính chất che chắn bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn giàu kẽm. Với tỷ lệ CNT 1 % trong sơn giàu kẽm chứa 70 % hàm lượng kẽm màng sơn có tính chất chống ăn mòn tốt nhất. Cùng nhóm tác giả này [86] đã nghiên cứu sâu thêm về sự kết hợp giữa CNT/ ZnO đến khả năng bảo vệ màng sơn dưới bức xạ tia tử ngoại. Kết quả cho rằng sự có mặt của nanocompozit CNT/ZnO với hàm lượng nhỏ làm nâng cao đáng kể khả năng chịu UV của màng sơn polyuretan so với màng polyuretan chứa nano ZnO, CNT và màng polyuretan trong dẫn đến khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng polyuretan chứa CNT/ZnO dưới tác động của tia UV tốt hơn so với màng sơn polyuretan, màng sơn polyuretan chứa ZnO và CNT với cùng hàm lượng. Mặt khác, nhóm tác giả Bùi Quốc Bình và các cộng sự [87] đã nghiên cứu chế tạo, khảo sát đặc tính và tính chất chống ăn mòn của composite nền epoxy chứa bentonite hữu cơ, bột ZnO có cỡ hạt dưới micrometer. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng với hàm lượng thấp, bentonite hữu cơ phân tán tốt vào nền epoxy và tạo

ra loại composite tách lớp. Khi tăng cường thêm thành phần bột ZnO, độ cứng và độ bám dính của vật liệu chế tạo được tăng nhẹ so với epoxy và epoxy có gia cường bentonite hữu cơ. Khả năng chống ăn mòn của màng phủ làm bằng vật liệu mới cũng được gia tăng do khi tăng cường đồng thời bentonite hữu cơ và bột ZnO vào nền epoxy thì khả năng cản thấm của vật liệu cũng được cải thiện.

Riêng nhóm tác giả Tô Thị Xuân Hằng và cộng sự đã nghiên cứu chế tạo màng sơn epoxy với nhiều chất độn khác nhau như: clay-polianiline, clay mang cation Ce^{3+} [88], hydrotalcit biến tính [89] và tro bay [90]. Qua đó đánh giá ảnh hưởng của tỷ lệ, cấu trúc của hệ clay-polianiline cũng như một số loại khác như tro bay, hydrotalcit biến tính... tới khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ. Kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng bảo vệ của màng phủ epoxy đã được cải thiện đáng kể.

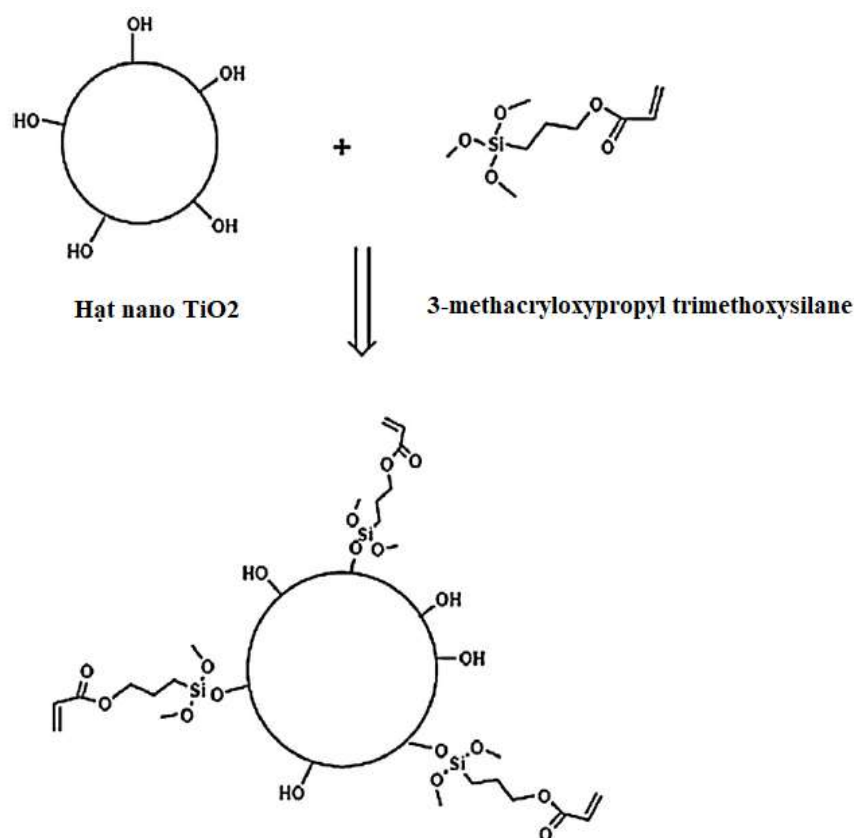
Như vậy, một số loại hạt kích thước nano có thể đưa vào mạng EP như: TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO, Ag, nanoclay, CNT. TiO_2 dạng hạt nano vào trong mạng nhựa EP làm giảm hệ số ma sát rõ rệt và làm tăng khả năng chịu mài mòn của vật liệu ở điều kiện áp suất và vận tốc trượt lớn. Hiện nay, nghiên cứu của các nhà khoa học ở nước ta tập trung chủ yếu khai thác về hiệu ứng quang xúc tác của hạt nano TiO_2 , cho nên rất ít khảo sát hay nghiên cứu về TiO_2 làm chất gia cường-bột màu công nghiệp trong lĩnh vực sơn. TiO_2 được ứng dụng trong ngành sơn từ rất lâu do có tính chất chống ăn mòn cao, tính không thấm ướt, có độ bền hóa học và bền nhiệt cao. Tuy nhiên, trên thị trường chỉ mới sử dụng hạt nano TiO_2 trong các hệ sơn đặc biệt mà chưa có sự nghiên cứu hay ứng dụng TiO_2 dạng ống kích thước nano trong hệ sơn epoxy.

Đối với khả năng chống ăn mòn của hạt nano TiO_2 , đã có nhiều công trình trên thế giới nghiên cứu và khẳng định vai trò bảo vệ chất nền theo cơ chế che chắn. Năm 2003, Lenz và cộng sự [79] cũng thực hiện các thí nghiệm kiểm tra tính chất này của lớp compozit TiO_2 /polypyrrole bằng phương pháp giảm khối lượng và thử nghiệm trong tủ muối. Kết quả cho thấy tính chống ăn mòn của lớp phủ này được cải thiện. Ông cho rằng tính kháng ăn mòn của lớp phủ tăng lên khi có mặt của hạt nano TiO_2 là do tính chất rào cản của chất bột màu trong lớp phủ ngăn cản các tác nhân gây ăn mòn trong không khí đi qua lớp màng. Năm 2005, Shen và cộng sự [40] nghiên cứu lớp phủ TiO_2 lên trên bề mặt thép 316 bằng phương pháp sol-gel. Từ kết quả khảo sát phổ tổng trở (EIS), tính chống ăn mòn của hệ màng sơn epoxy được cải thiện đáng kể khi có sự hiện diện của các hạt nano TiO_2 trong hệ. Năm 2011, Mahulikar và cộng sự [91] đã thử nghiệm tính kháng ăn mòn của lớp phủ hạt nano TiO_2 /epoxy-polyanilin. Kết quả cho thấy khả năng chống ăn mòn của màng sơn khi đưa hạt này vào tăng lên rõ rệt. Tuy nhiên, lưu ý rằng khả năng phân

tán của các hạt nano vào trong mạng polyme cũng là một yếu tố quan trọng. Tại các vị trí hạt nano vón cục, cục bộ là nơi mà làm giảm tính chất chống ăn mòn rõ rệt nhất. Thêm vào đó, kích thước hạt càng nhỏ, khả năng phân tán càng khó bởi các hạt có xu hướng tích tụ lại do chúng có năng lượng bề mặt lớn. Vì vậy, thật khó để đạt được một phân tử nano phân cực trong một mạng polyme.

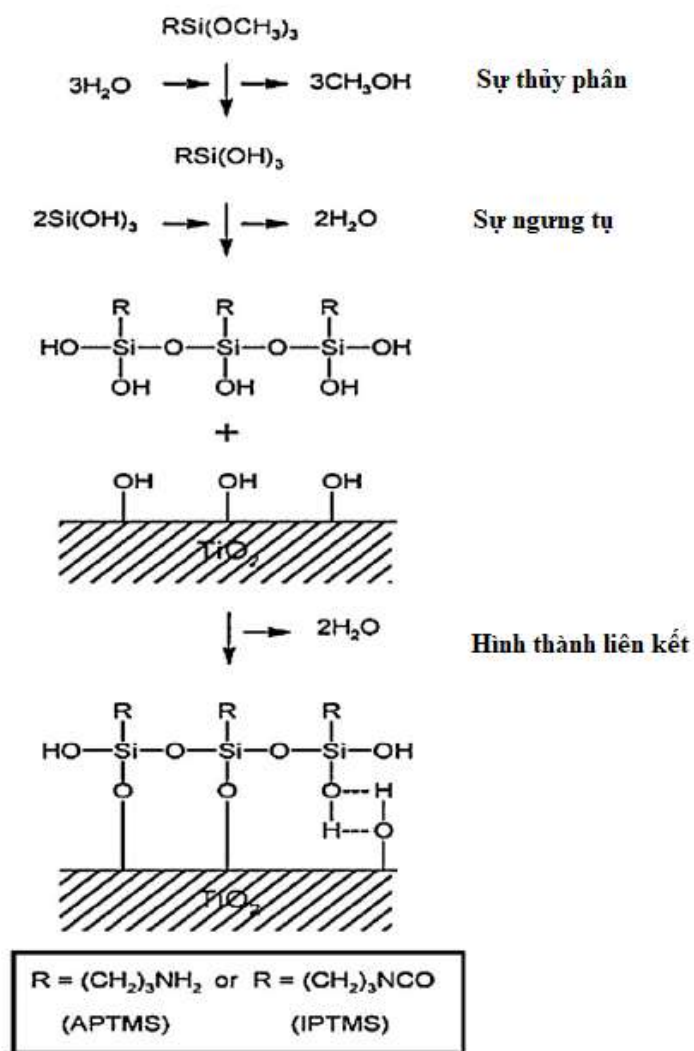
Vấn đề này có thể được khắc phục bằng việc áp dụng đồng thời hai phương pháp là phương pháp cơ học và phương pháp hóa học (còn gọi là biến tính bề mặt, surface modification). Biến tính bề mặt của những hạt nano bằng phương pháp xử lý bề mặt, chẳng hạn như gắn hoặc hấp thụ tác nhân silane, là phương pháp hữu hiệu để cải thiện khả năng phân tán ổn định của các hạt nano trong các môi trường chất lỏng nói chung.

Các khái niệm đầu tiên về các tác nhân ghép silane được báo cáo bởi Plueddemann và các đồng nghiệp của ông [92]. Sau một thời gian công bố này, nhiều nghiên cứu tiến hành trên bề mặt hạt bằng cách sử dụng các tác nhân silane để nâng cao tính tương thích giữa bề mặt của hạt với polyme và các tính chất của vật liệu composite [93]. Ông và các cộng sự đã biến tính hạt nano TiO_2 bằng 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane được thể hiện trong Hình 1.9.



Hình 1.9. Biến tính hạt nano bằng 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane [94]

Bề mặt của hạt nano chưa biến tính được bao phủ bởi các nhóm $-OH$, trong khi bề mặt của hạt nano đã biến tính được bao phủ bởi các phân tử 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane. Các hạt nano đã biến tính cho thấy khả năng phân tán tốt hơn khi chưa biến tính trong môi trường phân tán dung môi hữu cơ hay polyme [94]. Trong một nghiên cứu gần đây, Zhao và các đồng nghiệp [64] đã tiến hành biến tính các hạt nano TiO_2 bằng hai tác nhân silane gồm 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) và 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilane (IPTMS) được thể hiện rõ ở Hình 1.10, kết quả cho thấy các tính chất của màng sơn được cải thiện. Năm 2015, Ashraf và các cộng sự [10] đã công bố một nghiên cứu so sánh khả năng chống ăn mòn giữa ống TiO_2 và hạt TiO_2 . Nghiên cứu cho thấy TiO_2 dạng ống có khả năng chống ăn mòn cao hơn dạng hạt do thời gian xâm nhập của các tác nhân ăn mòn lâu hơn.



Hình 1.10. Biến tính các hạt nano TiO_2 bằng hai tác nhân silane gồm 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) và 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilane (IPTMS)[10].

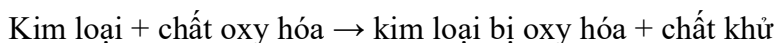
Trong luận án này, ống nano TiO₂ biến tính được tổng hợp, khảo sát các tính chất cơ học, tính chất nhiệt và đặc biệt tính chất chống ăn mòn của hệ màng sơn epoxy.

1.2 Tổng quan về lớp thụ động bảo vệ chống ăn mòn kim loại

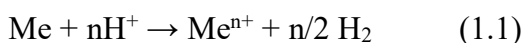
1.2.1 Ăn mòn kim loại

Ăn mòn kim loại là phản ứng oxi hóa khử bất thuận nghịch xảy ra giữa kim loại và một chất oxi hóa có trong môi trường xâm thực. Sự oxi hóa kim loại gắn liền với sự khử chất oxi hóa.

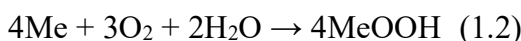
Có thể công thức hóa sự ăn mòn kim loại như sau:



Trong môi trường axit, tác nhân H⁺ oxy hóa kim loại tạo thành khí H₂ theo phương trình:



Trong môi trường trung tính hoặc kiềm, ăn mòn kim loại thường là do phản ứng giữa kim loại và oxy hòa tan trong môi trường. Khi có ẩm, Me bị ăn mòn và tạo thành MeOOH theo phương trình hóa học:



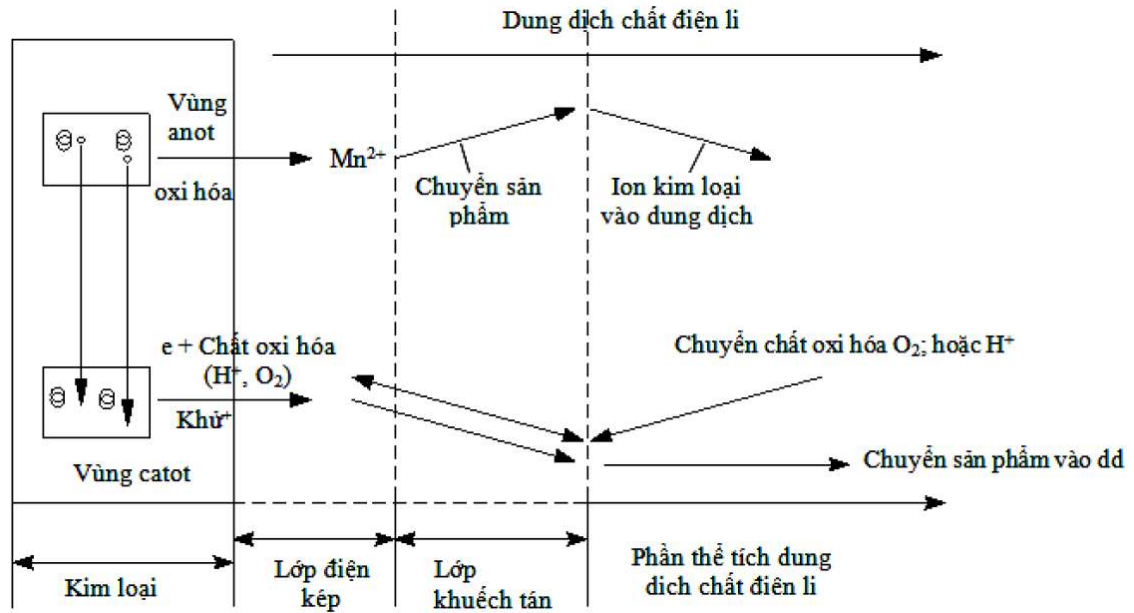
Trong môi trường axit, oxy cũng có thể tham gia vào quá trình ăn mòn kim loại. Tuy nhiên, nồng độ của nó rất nhỏ so với proton nên thường được bỏ qua.

Trong môi trường khô, oxy là tác nhân ăn mòn chỉ khi ở nhiệt độ cao (hàng trăm °C). Vì vậy, cần phân biệt hai loại ăn mòn: ăn mòn trong khí ẩm ở nhiệt độ thường (còn gọi là ăn mòn điện hóa) và ăn mòn trong không khí khô ở nhiệt độ cao (còn gọi là ăn mòn hóa học).

Quá trình ăn mòn kim loại xảy ra trong dung dịch điện li, phản ứng oxy hóa khử luôn bao gồm hai phản ứng riêng biệt gọi là phản ứng riêng phần: phản ứng oxy hóa gọi là phản ứng anot và phản ứng khử gọi là phản ứng catot.



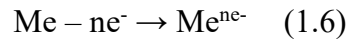
Ăn mòn kim loại xảy ra khi kim loại tiếp xúc với dung dịch chất điện li là sự phá hủy kim loại xảy ra trên bề mặt giới hạn hai pha kim loại và dung dịch chất điện li, khi đó kim loại bị hòa tan xảy ra trên vùng anot và kèm theo phản ứng giải phóng hiđrô hoặc tiêu thụ oxy xảy ra trên vùng catot đồng thời sinh ra dòng điện. Quá trình ăn mòn kim loại được mô tả ở Hình 1.11.



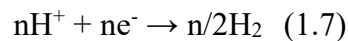
Hình 1.11. Quá trình ăn mòn kim loại trong dung dịch điện li [95]

Trên bề mặt kim loại có vùng anot và vùng catot. Giá trị thế điện cực tại vùng anot âm hơn so với thế điện cực vùng catot.

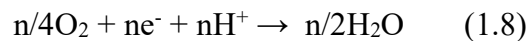
+ Vùng anot xảy ra quá trình oxy hóa tức là kim loại bị hòa tan:



+ Vùng catot, các electron ở vùng anot được dịch chuyển đến vùng catot trên bề mặt kim loại và tại đó xảy ra các phản ứng kèm theo. Đối với môi trường có ion H^+ thì xảy ra phản ứng giải phóng hidro.



Nếu trong môi trường ăn mòn có mặt ion H^+ và oxy thì xảy ra phản ứng tiêu thụ oxy. Vậy sự ăn mòn kèm theo sự tiêu thụ oxy có mặt trong dung dịch.



Quá trình ăn mòn hòa tan kim loại cũng như quá trình xảy ra trên ca tốt là giải phóng hidro hoặc tiêu thụ oxy thường bao gồm các giai đoạn sau đây:

Vùng anot

- Giai đoạn hòa tan kim loại để lại electron trên điện cực;
- Giai đoạn chuyển sản phẩm của sự oxy hóa (chuyển các ion từ bề mặt kim loại vào thể tích dung dịch).

Vùng catot

- Chuyển các phân tử tích điện H_3O^+ từ trong thể tích dung dịch đến lớp dung dịch sát bề mặt bằng nhiều cách: sự khuếch tán do chênh lệch nồng độ, hoặc bằng sự điện di, hoặc bằng chuyển động đối lưu;
- Giai đoạn khử lớp vỏ xonvat hóa của phân tử tích điện H_3O^+ ;

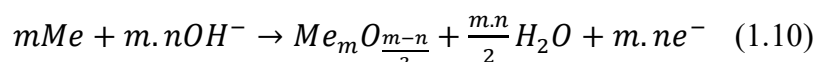
- c) Giai đoạn phóng điện của ion H^+ : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$;
- d) Giai đoạn hấp phụ của sản phẩm H_{hp} trên bề mặt điện cực;
- e) Chuyển sản phẩm vào dung dịch.

Vậy phản ứng điện hóa xảy ra trên bề mặt giới hạn pha của quá trình ăn mòn kim loại tại vùng catot cũng như anot bao gồm nhiều giai đoạn, song giai đoạn nào chậm nhất sẽ khống chế động học của toàn bộ quá trình.

1.2.2 Bảo vệ kim loại bằng lớp thụ động

a) Thụ động kim loại

Quá trình thụ động của kim loại hay hợp kim là quá trình mà trên bề mặt của nó hình thành một lớp màng mỏng bám chắc với bề mặt và có tính chất bảo vệ kim loại hay hợp kim thông qua màng này. Lớp màng này có thể dày vài Å đến vài trăm Å được hình thành do quá trình oxy hóa, thường ở dạng oxyt hay hydroxyt kim loại:

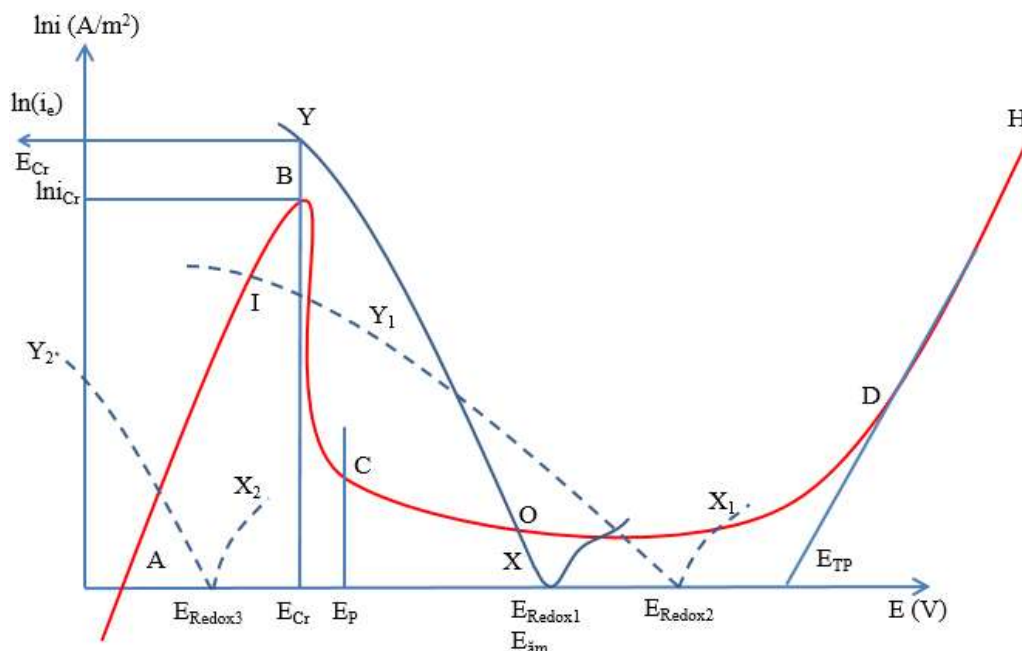


Đặc trưng cho trạng thái thụ động là thế điện cực chuyển dịch về phía dương hơn. Điện trở ăn mòn lớn hơn vì thế tốc độ ăn mòn giảm nhanh. Màng hình thành này bao phủ toàn bộ bề mặt kim loại hoặc một số vùng hoạt động của kim loại. Phần màng phủ này đóng vai trò là catot, còn bề mặt kim loại chưa bị phủ đóng vai trò là anot. Do diện tích anot giảm, nên mật độ dòng anot tăng ($i_a = \frac{I}{s_a}$) dẫn đến các nguyên tử kim loại ở anot bị oxy hóa mạnh, tạo thành ion hóa trị cao. Trong điều kiện của môi trường ăn mòn tạo sản phẩm dạng oxyt hóa trị cao, không hòa tan và tính chất bảo vệ.

Có hai phương pháp đưa kim loại từ trạng thái hoạt động sang trạng thái thụ động:

- Sự phân cực anot kim loại trong môi trường chất điện li bằng dòng ngoài;
- Nhúng kim loại vào dung dịch chất điện li đã có sẵn các chất oxy hóa thích hợp (có cặp oxy hóa khử có điện thế khá dương nằm trong khoảng thụ động).

Bảo vệ kim loại bằng lớp thụ động chính là thụ động kim loại khi nhúng kim loại vào dung dịch nước chứa chất oxy hóa mà thế cân bằng của hệ oxy hóa này E_{Redox} dương hơn thế thụ động E_p (Hình 1.12). Trong đó AB – vùng hoạt động, CD – vùng thụ động, DH – vùng quá thụ động và BC – vùng chuyển tiếp đi vào thụ động [95].



Hình 1.12. Đường phân cực của hệ ăn mòn kim loại có thụ động.

Nhánh phân cực catot XY của hệ oxi hóa khử cắt đường phân cực anot hòa tan kim loại thụ động ABCDH tại điểm O nằm trong vùng thụ động. Tại đó $E_{\text{ă.m}}$ chính bằng E_{Redox} và mật độ dòng ăn mòn chính bằng dòng thụ động. Trong điều kiện đó kim loại hoàn toàn bị thụ động.

Vậy trong môi trường có sẵn một hệ oxi hóa khi kim loại nhúng vào và sự thụ động hóa diễn ra một cách tự diễn biến nếu:

$$E_{\text{ă.m}} = E_{\text{Redox}} > E_P \quad (1.11)$$

$$\text{và} \quad (i_c^{\text{ox}})_{E_{Cr}} > i_{Cr} \quad (1.12)$$

Nếu thiếu một trong hai điều kiện (1.11) và (1.12) thì kim loại không thể bị thụ động được.

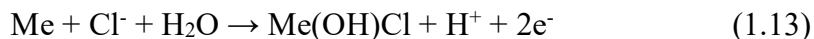
Trên Hình 1.12. hệ oxi hóa có thế điện cực $E_{\text{Redox2}} > E_P$, đường phân cực catot của hệ X_1Y_1 cắt đường phân cực hòa tan anot kim loại ABCD tại điểm I ứng với dòng hòa tan lớn. Vậy kim loại không tồn tại ở trạng thái thụ động và còn gọi là sự thụ động không bền vững.

Tương tự trên Hình 1.12. đối với hệ oxi hóa khử có thế điện cực $E_{\text{Redox3}} < E_P$, đường phân cực catot của hệ X_2Y_2 cắt đường phân cực hòa tan anot kim loại ABCD tại P có dòng ăn mòn lớn. Vậy kim loại không thể tồn tại ở trạng thái thụ động vì không đáp ứng được các điều kiện (1.11) và (1.12).

Màng thụ động trên bề mặt kim loại có chiều dày cỡ nanomet, vì vậy việc xác định thành phần và cấu trúc màng là hoàn toàn không đơn giản. Đa số màng thụ động có khả năng dẫn điện trừ trường hợp màng thụ động trên kim loại nhôm và titan tinh khiết không dẫn điện và không có vùng quá thụ động trên đường phân cực anot. Cần phải lưu ý rằng trên bề mặt kim loại được thụ động hoàn toàn song vẫn có

thể xảy ra hiện tượng ăn mòn cục bộ do sự phá hủy màng một cách cục bộ bằng phương pháp hóa học hoặc cơ học. Ví dụ trong môi trường có mặt các ion halogen Cl^- , Br^- , I^- .

Tại chỗ khuyết tật trên màng thụ động xảy ra phản ứng:



Và dẫn đến sự axit hóa cục bộ ngăn cản sự tái thụ động. Tốc độ ăn mòn tại các chỗ khuyết tật xảy ra với tốc độ lớn dẫn đến sự ăn mòn điểm (pitting corrosion).

Ngày nay tồn tại hai lý thuyết giải thích hiện tượng thụ động hóa:

1. Thuyết tạo màng: theo lý thuyết này sự thụ động hóa của kim loại trong môi trường chất điện li là do sự tạo màng (hình thành pha mới trên bề mặt giới hạn pha kim loại và dung dịch chất điện li) trên bề mặt kim loại tiếp xúc với môi trường ăn mòn. Độ dày của màng thụ động cỡ một vài nanomet đến cỡ vài chục nanomet;

2. Thuyết hấp phụ: sự thụ động kim loại trong môi trường ăn mòn là sự hấp phụ của oxi trên bề mặt kim loại. Ví dụ oxi hấp phụ trên platin một lượng rất nhỏ, platin đã bị thụ động và bền vững chống ăn mòn với môi trường xâm thực. Sự hấp phụ oxi trên các tâm hoạt động có trên bề mặt kim loại (có khi chỉ cần 1% diện tích) làm cho kim loại bị thụ động.

b) Các lớp thụ động bảo vệ kim loại thực tế đã được sử dụng

Cách xử lý bề mặt bao gồm các quá trình chuyển hóa hóa học, được thực hiện bằng cách ngâm, phun hoặc quét. Tùy thuộc vào mục đích sử dụng, màng thụ động có thể được sử dụng để tăng độ bám dính sơn, tạo bề mặt trang trí và tăng độ bền chống ăn mòn. Các lớp thụ động truyền thống chủ yếu là cromat (VI), photphat và oxit hoặc kết hợp.

- **Hợp chất dạng MeO_4^{x-} ($x = 1, 2, 3$)**

- Cromat và bicromat: CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Được sử dụng nhiều nhất thường là các hợp chất vô cơ Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Các anion cromat CrO_4^{2-} thể hiện hiệu quả ức chế cao hơn so với anion bicromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: nồng độ tối thiểu để đạt được hiệu quả đầu tiên là thấp hơn khoảng 3 lần trong dung dịch pH trung tính.

Các hợp chất có chứa Cr (VI) vô cùng độc đối với nguồn nước. Do vậy trước khi thải ra môi trường cần phải xử lý để tránh việc ô nhiễm các mạch nước ngầm. Mặt khác, cromat (VI) được xếp vào loại chất gây ung thư. Chúng gây loét sâu và xuyên qua vách mũi, da.

- Molipdat MoO_4^{2-}

Có cấu trúc tương tự như anion cromat, tuy nhiên khả năng ức chế của anion molipdat là kém hơn. Khi hoạt động chúng phải kết hợp cùng một chất oxi hóa khác (thường là oxi) để đạt được trạng thái thụ động đối với sắt trong môi trường trung tính. Nồng độ tối thiểu để đạt được hiệu quả ức chế là khoảng 1 – 2 g/L. Ở nồng độ thấp hơn, nó có nguy cơ làm tăng sự ăn mòn.

- Vonfram WO_4^{2-}

Các Vonfram là các hợp chất có tính chất ức chế gần giống với molipdat. Ở nồng độ quá nhỏ chúng làm tăng sự ăn mòn đối với kim loại sắt; ngoại trừ trường hợp pH kiềm (> 9).

- Vanadat VO_4^{3-} (ortho-) và VO_3^- (meta-)

Natri orthovanadat có tính chất ức chế đồng nhất với các chất ức chế đã nêu ở trên. Ngược lại, meta-vanadat không làm tăng sự ăn mòn ở nồng độ nhỏ. Nó thể hiện như một chất ức chế hỗn hợp và thiên về phản ứng trên anốt khi mà nồng độ tăng.

- **Nitrit**

Mặc dù là nhóm chất ức chế rất hiệu quả tuy nhiên nitrit lại có khả năng gây ra hiện tượng ăn mòn điểm. Nguy cơ này sẽ không tồn tại khi nồng độ nitrit vừa đủ, song nồng độ này phụ thuộc phần lớn vào bản chất và nồng độ các ion gây ăn mòn trong môi trường ăn mòn cũng như pH.

Cũng giống với trường hợp của chromate, việc sử dụng các nitrit cũng gây độc đối với môi trường và con người.

- **Photphat và polyphotphat**

Trong số các muối mono (hoặc ortho) photphat, muối natri triphotphat (Na_3PO_4) và Natri monohidro photphat (Na_2HPO_4) thể hiện tính chất ức chế thực sự. Hiệu quả ức chế một phần là do sự kiềm hóa trong môi trường ăn mòn (pH từ 11 đến 13 đối với Na_3PO_4 ở nồng độ khoảng 0,1 đến 0,2 g/L; và từ 8,4 đến 9 đối với Na_2HPO_4) và sự hình thành của lớp màng bảo vệ là hỗn hợp của photphat sắt không hòa tan và Fe_2O_3 .

Ở nồng độ nhỏ, nó có thể làm tăng quá trình ăn mòn. So với cromate thì photphat ít độc hại đối với môi trường hơn, do đó hiện nay chúng được sử dụng một cách rộng rãi.

Cách thức hoạt động: Photphat và poly photphat là các chất ức chế ưu tiên các phản ứng trên vùng catot. pH tối ưu của môi trường là 5 – 7. Chúng hoạt động hiệu quả khi có mặt các ion Ca^{2+} , ion Zn^{2+} và oxi.

1.2.3 Tình hình nghiên cứu của lớp thụ động trên bề mặt thép

Năm 2008, Tiến sĩ Nguyễn Thị Lê Hiền nghiên cứu lớp phủ polypyrrol và lớp nano Fe đóng vai trò màng chuyển đổi [96]. Polypyrrol là một trong các polyme dẫn đã được khảo sát nhằm bảo vệ kim loại và chống ăn mòn. Hạn chế của lớp phủ này là sự có mặt của polyme dẫn làm tăng khả năng dẫn điện cũng như độ ngấm nước của lớp phủ.

Trong lĩnh vực lớp phủ biến tính, nhóm tác giả Tô Thị Xuân Hằng và cộng sự cũng đã khảo sát nhiều loại lớp phủ biến tính khác nhau. Đầu tiên, đã công bố trên tạp chí khoa học và công nghệ về “Bảo vệ chống ăn mòn cho thép bằng kết hợp etyloctodexylphosphonat với các photphat hữu cơ” vào năm 2001 [97]. Cũng

trong năm đó, nhóm tác giả đã công bố trên Tạp chí hóa học về “ Tăng khả năng ức chế ăn mòn thép các bon trong dung dịch NaCl 3 % của 8-hydroquinolin bằng axit aminotrimetylphosphonic” [98]. Sau hai năm (2003), tác giả nghiên cứu photphat và photphonat hữu cơ có tác dụng chống ăn mòn và đăng trong tuyển tập Hội nghị Hóa học toàn quốc lần thứ 4 tại tiểu ban “ Hóa polyme” [99]. Vào năm 2006, nhóm tác giả lại sử dụng photphat và photphat hữu cơ thay thế một phần cromat kẽm trong sơn lót [100].

Đối với lớp thụ động Molipdat, tác giả Vũ Đình Huy và Trần Thị Lan Anh đã nghiên cứu về lớp ức chế ăn mòn natri molipdat trong đường ống thép [101]. Kết quả cho thấy khả năng ức chế ăn mòn thép đường ống bởi natri molipdat trong dung dịch nước trung tính ($\text{pH} = 7$) và kiềm ($\text{pH} = 11$), tại các nhiệt độ từ 30 đến 140 °C, đã được nghiên cứu. Nồng độ natri molipdat trong các dung dịch nghiên cứu là: 200, 350 và 500 ppm (theo khối lượng). Xác định tổn thất khối lượng mẫu thép sau 4, 8, 12, 24, 48, 72 và 96 giờ trong dung dịch có nhiệt độ 30 °C; sau 4 giờ những mẫu trong dung dịch có các nhiệt độ: 60 °C, 100 °C và 140 °C. Các kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng, natri molipdat ức chế ăn mòn thép rất tốt trong dung dịch nước trung tính chứa oxy hoà tan tại các nhiệt độ khác nhau, nhờ đã tạo thành được màng oxyt MoO_2 trên bề mặt thép. Ngược lại, natri molipdat không có khả năng ức chế ăn mòn thép trong dung dịch kiềm tại các nhiệt độ khảo sát.

Còn lớp ức chế cặp Ti/Zr, nhóm tác giả Lê Minh Đức đã nghiên cứu lớp biến tính chứa Zr/Ti nhằm nâng cao khả năng chống ăn mòn của lớp phủ hữu cơ [102]. Lớp biến tính có thể cải thiện tính chống ăn mòn cho lớp phủ hữu cơ. Đường cong phân cực xác định thế và dòng ăn mòn thu được khi có và không có lớp phủ biến tính trên nền thép cho thấy lớp phủ có mặt kim loại Zr, Ti đã giảm dòng ăn mòn. Khả năng bảo vệ của màng được đánh giá bằng phép đo tổng trở và ngâm mẫu trong môi trường KCl 3 %. Sự bóc tách lớp màng được quan sát qua thí nghiệm ngâm trong dung dịch KCl. Khi có lớp biến tính, màng epoxy trở nên bám chắc hơn trên nền thép; tổng trở của màng có xu hướng giảm theo thời gian ngâm nhưng giảm chậm hơn.

Nhóm tác giả Đặng Quyết Thắng đã đưa ra kết quả thí nghiệm khảo sát tính chất và khả năng bảo vệ thép bằng lớp trung gian nano ZnO biến tính. Tuy nhiên, khả năng liên kết giữa lớp nano với thép còn yếu, độ bám dính không cao [103].

Như vậy, đối tượng màng nhựa epoxy đã được nhiều nhóm nghiên cứu quan tâm với mục đích nâng cao khả năng che chắn, bảo vệ cho nền kim loại. Tuy nhiên, khả năng biến tính nhựa và nền kim loại đồng thời sẽ cho khả năng bảo vệ kim loại của màng epoxy tốt hơn, có thể tạo được khả năng bảo vệ “thông minh” cho lớp phủ epoxy.

Trong các loại lớp phủ biến tính, lớp biến tính chứa Cr thường được dùng để tăng khả năng chống ăn mòn cho nền thép, cải thiện độ bám dính của lớp phủ hữu

cơ. Mặc dù khả năng bảo vệ kim loại tốt như vậy nhưng chúng bị hạn chế sử dụng do có độc tính cao, không thân thiện môi trường và là nguyên nhân gây ung thư. Nhiều loại lớp phủ chứa các thành phần thân thiện môi trường hơn như titan, molybdate, phosphate, zircon, các nguyên tố đất hiếm được các nhà khoa học trên thế giới tập trung nghiên cứu nhằm thay thế Cr, ít độc hại hơn.

Nhiều nghiên cứu gần đây tập trung vào nguyên tố Zr và Ti trong việc chế tạo lớp phủ biến tính thay thế cho nguyên tố Cr. Mohammad Hosseini.R và các cộng sự [104] đã biến tính bề mặt thép thường bằng phương pháp hóa học đơn giản, đưa nguyên tố Zr vào trong thành phần lớp biến tính. Cũng với cách tạo lớp phủ biến tính, G. Yoganandan và các cộng sự [105] đã đưa các nguyên tố Ce, Zr vào thành phần lớp biến tính. Zr và Ce tồn tại trong lớp biến tính dưới dạng nhiều mức oxy hóa, hợp chất đa hóa trị này có khả năng bảo vệ “thông minh” cho nền hợp kim nhôm. Nhiều tác giả khác cũng tập trung chủ yếu vào nền nhôm và hợp kim nhôm. X. Jiang và các cộng sự đã nghiên cứu đưa đồng thời các nguyên tố Ce và Zr vào lớp biến tính trên nền hợp kim magie để tăng khả năng chống ăn mòn của hợp kim [106]. Với dung dịch chứa đồng thời các nguyên tố Zr, Ti, Mn, Mo, bề mặt hợp kim nhôm AA2024 và AA7075-T6 đã được phủ một lớp biến tính và được ứng dụng trong kỹ thuật hàng không, vũ trụ. Ảnh hưởng của Zr, Ti trong thành phần bề biến tính được nghiên cứu. Hàm lượng Zr, Ti đã có những ảnh hưởng quan trọng đến tính chất của lớp biến tính. Đây là những kết quả ban đầu, thể hiện vai trò của Ti, Zr trong quá trình hình thành lớp biến tính nhằm nâng cao khả năng chống ăn mòn của hợp kim. Cho đến nay, việc sử dụng lớp thụ động hỗn hợp đa kim loại Zr/Ti/ Mo trên nền nhôm đã được thực hiện bởi nhóm tác giả Santa Coloma [107] và cho rằng lớp này đáp ứng được các yêu cầu đặt ra và có khả năng thay thế Cr trong tương lai. Tuy nhiên, cho đến nay lớp biến tính vẫn chưa được nghiên cứu nhiều trên nền thép trong và ngoài nước. Chính vì vậy, lớp thụ động đa kim loại Zr/Ti/Mo được tổng hợp, khảo sát tính chất bám dính và khả năng bảo vệ chống ăn mòn chất nền trong luận án này.

Tóm lại với các kết quả nghiên cứu những đặc điểm, tính chất của epoxy đã cho thấy epoxy là một trong những loại nhựa nhiệt rắn có tiềm năng lớn trong lĩnh vực sơn, đặc biệt là loại nhựa epoxy từ bisphenol A. Theo các kết quả đã công bố, trên thế giới có rất nhiều các nghiên cứu về hệ màng sơn epoxy có khả năng chống ăn mòn cao sử dụng các hạt nano TiO_2 đã biến tính bằng phương pháp hóa học lên trên bề mặt chúng. Đồng thời, các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng nano TiO_2 dạng ống có khả năng chống ăn mòn cao hơn dạng hạt. Tuy nhiên phần lớn nhựa epoxy sử dụng ống nano TiO_2 tạo hệ màng sơn có khả năng nâng cao chống ăn mòn vẫn chưa được chú trọng ở trong nước, mà chủ yếu tập trung khai thác tính hiệu ứng quang xúc tác của chúng. Mặt khác, chưa có nghiên cứu nào được công bố một cách toàn diện về quy trình chế tạo hệ màng sơn epoxy chứa các ống nano TiO_2

được biến tính bằng hợp chất liên diện APTS silane nhằm nâng cao khả năng chống ăn mòn. Từ đó, có thể nhận thấy rằng hệ sơn epoxy chứa ống nano TiO_2 biến tính bằng APTS là một hệ sơn tiềm năng trong lĩnh vực sơn chống ăn mòn.

Hơn thế nữa, ở Việt Nam, chưa có nghiên cứu nào công bố về lớp phủ thụ động đa kim loại Ti/Zr/Mo trên nền thép mà chủ yếu chỉ tập trung nghiên cứu lớp phủ đơn kim loại hoặc từng cặp kim loại với mục đích bảo vệ nền thép. Do đó, việc nghiên cứu lớp phủ đa kim loại Ti/Zr/Mo nhằm nâng cao khả năng bảo vệ nền thép là một hướng nghiên cứu cần phải được hết sức quan tâm.

Đó chính là lý do chọn nội dung “**Nghiên cứu biến tính màng epoxy và nền thép nhằm nâng cao khả năng chống ăn mòn**” làm tên đề tài luận án tiến sĩ.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Thực nghiệm

- Các loại hóa chất chính sử dụng trong nghiên cứu này được trình bày ở Bảng 2.1.

Bảng 2.1. Các loại hóa chất chính sử dụng trong luận án.

Tên hóa chất	Công ty cung cấp
Bột Titan dioxit (TiO_2)	Merck, Đức
3-aminopropyl triethoxysilane (APTS)	Sigma-Aldrich, Mỹ
Nhựa epoxy D.E.R 331 (M=182-192)	Dow, Mỹ
Chất đóng rắn D.E.H 24, triethylenetetraamine (TETA)	Dow, Mỹ
NaOH	Merck, Đức
Axit HCl	Merck, Đức
Toluene	Merck, Đức
Hexafluorotitanic axit, H_2TiF_6	Sigma-Aldrich, Mỹ
Xylene	Aladdin, Trung Quốc
Potassium hexafluorozirconate, K_2ZrF_6	Aladdin, Trung Quốc
Sodium molybdate dihydrate, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich, Mỹ
Axit Nitric	Sigma-Aldrich, Mỹ

Vật liệu: Thép SPCC JISG 3141, giấy nhám với các kích thước hạt khác nhau 400, 800 và 1000.

- Thiết bị, dụng cụ sử dụng trong thực nghiệm gồm:
 - Lò sấy 300 °C của hãng Memmert
 - Lò nung chuyên dụng 1600 °C Model controller B170 của hãng Nabertherm Đức
 - Thiết bị siêu âm phá mẫu Sonics Vibracell (Hình 2.1)
 - Bếp khuấy từ gia nhiệt kèm thanh cảm biến nhiệt của hãng IKA Ret Basic
 - Máy khuấy đĩa
 - Máy đồng hóa siêu âm Ehma S60H elmasonic (80 °C)
 - Cân phân tích, cân điện tử có độ chính xác 0,001 g hiệu Pioneer Ohaus.
 - Nhiệt kế 100 °C
 - Máy cất nước 1 lần
 - Một số dụng cụ thủy tinh như: ống sinh hàn xoắn ruột gà, pipet, micropipet, bình cầu 3 cổ, ống đong, cốc và bình định mức.
 - Bình thủy nhiệt (autoclave), lớp ngoài vật liệu inox, bên trong là cốc trụ nhựa teflon.



Hình 2.1. Thiết bị siêu âm phá mẫu Sonics Vibracell

2.1.1 Lớp màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs

a) Chuẩn bị bề mặt của thép SPCC JISG 3141

Mẫu thép thường được chuẩn bị với kích thước $200 \text{ mm} \times 70 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, được mài cơ học lần lượt bằng các loại giấy nhám P-600, P-800 rồi P-1000 và được rửa sạch trong dòng nước chảy. Ngâm mẫu thép vừa mới xử lý vào dung dịch gồm NaOH (10 g/l), Na_2CO_3 (8 g/L), Na_3PO_4 (12 g/L) trong 30 phút để tẩy dầu mỡ. Cuối cùng, rửa lại bằng nước sạch (theo tiêu chuẩn SIS 05 5900-1967).

Kim loại nền là thép SPCC-JISG 3141 có thành phần nguyên tố thể hiện ở Bảng 2.2 [108].

Bảng 2.2. Thành phần của thép cacbon SPCC-JISG 3141, %.

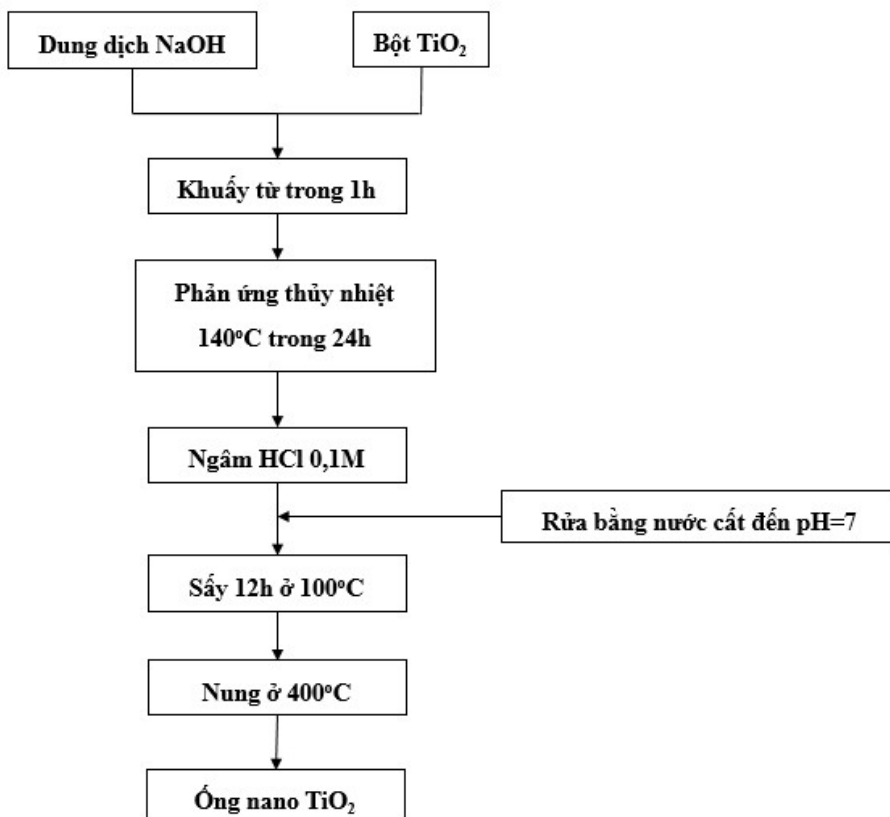
C	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Ti	Si
0,15	0,6	0,1	0,035	0,2	0,2	0,15	0,06	0,008	0,008	0,02	0,001

b) Tổng hợp ống nano TiO_2

Các ống nano TiO_2 (TNTs) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt [49], [77]. Quy trình tổng hợp ống TiO_2 kích thước nano được mô tả như Hình 2.2.

Hỗn hợp dung dịch gồm 100 mL NaOH 10 M (trong nước cất) và 4 g TiO_2 được khuấy trong khoảng 1 giờ bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng. Sau đó dung dịch được đặt vào trong cốc Teflon và đưa vào nồi hấp đầy kín như Hình 2.3. Toàn bộ thiết bị autoclave được đặt trong tủ sấy duy trì ở nhiệt độ 140°C trong 24 giờ. Sau khi thủy nhiệt, bình được để nguội một cách tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm thủy nhiệt dưới dạng kết tủa trắng thu được cho vào cốc 500 mL. Để tiếp tục tách ion Na^+ , cho một lượng xác định dung dịch HCl 0,1 N vào cốc trên ($\text{pH} = 5$) và khuấy từ khoảng 60 phút. Sau đó, cho nước cất vào đầy cốc, tiếp tục để lắng, gạn bỏ phần nước trong và cho đầy nước cất vào cốc, lặp lại nhiều lần cho đến khi giá trị

pH đạt đến giá trị xấp xỉ 7. Sản phẩm được lọc, đem sấy khô ở 100 °C trong 5 giờ rồi tiếp tục đem đi nung ở 400 °C lưu 2 giờ.



Hình 2.2. Quy trình tổng hợp ống nano TiO₂

Sau khi thu được bột ống nano TiO₂, tiến hành kiểm tra cấu trúc, kích thước, diện tích bề mặt và pha tinh thể lần lượt bằng các phương pháp đo TEM, XRD, BET và FTIR.



Hình 2.3. Ống teflon và bình inox thủy nhiệt.

c) Biến tính ống TiO_2

Trong phần nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất biến tính ống nano TiO_2 là tỉ lệ % khối lượng giữa APTS và ống nano TiO_2 (kí hiệu $[\text{APTS}]/[\text{TNTs}]$), nhiệt độ và thời gian.

Dựa trên phần mềm STATGRAPHICS Centurion XVII [8], [109] để đánh giá ảnh hưởng của các thông số đến hiệu quả biến tính của silane và từ đó tối ưu hóa điều kiện phản ứng gắn APTS lên bề mặt ống nano TiO_2 .

Quá trình biến tính ống nano TiO_2 phụ thuộc vào nhiều yếu tố, trong đó có 3 yếu tố ảnh hưởng lớn đến hiệu suất biến tính là tỉ lệ % khối lượng $[\text{APTS}]/[\text{TNTs}]$, nhiệt độ và thời gian phản ứng.

Biến tính TNTs được thực hiện trong pha lỏng, 3 g TNTs được phân tán trong 100 mL toluene bằng máy khuấy siêu âm trong 10 phút. Cho hỗn hợp vào một bình cầu ba cổ, lắp đặt hệ thống hồi lưu và gia nhiệt lên đến nhiệt độ xác định. Nhỏ từ từ 3-aminopropyl triethoxysilane (APTS) vào trong hỗn hợp đồng thời khuấy dung dịch này bằng máy khuấy từ. Sau một thời gian phản ứng, tiến hành lọc dung dịch thu được bằng thiết bị ly tâm và sau đó rửa lại bằng isopropanol 3 lần và nước cất 3 lần để loại bỏ toluene và APTS còn dư. Cuối cùng, ống nano TiO_2 biến tính đã được sấy khô ở 80 °C dưới áp suất chân không trong 24 giờ [11], [14], [25], [45].

Hiệu suất gắn APTS trên bề mặt ống nano TiO_2 được xác định bởi phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Phương pháp đo được tiến hành trong điều kiện khí nitơ và các mẫu được gia nhiệt từ 30 °C đến 700 °C với tốc độ gia nhiệt là 10 °C/phút.

Hình thái học của mẫu ống nano TiO_2 đã biến tính, được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua Transmission Electron Microscope (TEM).

Bên cạnh đó, để chứng minh có sự hình thành các nhóm chức, các liên kết hóa học của APTS lên bề mặt ống nano TiO_2 dựa vào phổ FTIR.

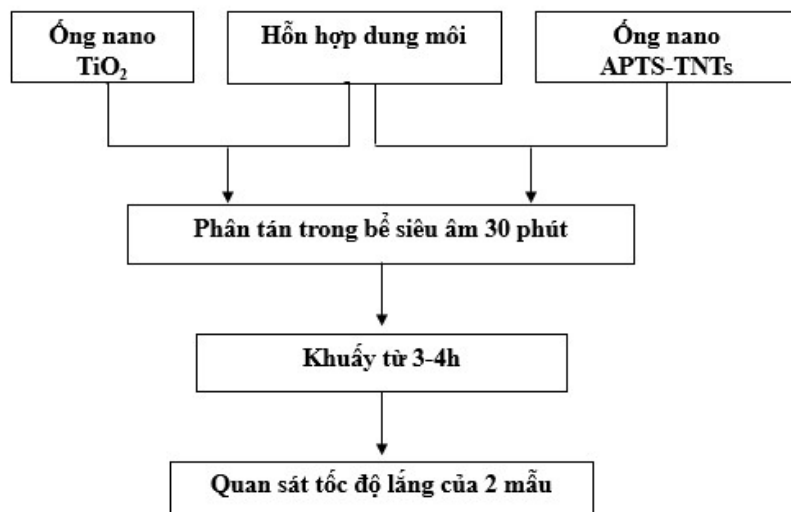
d) Màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs

• Phân tán trong dung môi

Dung môi được dùng để phân tán là toluene và xylene trộn theo tỉ lệ 1:1, có màu trong suốt và không hòa tan trong nước. Đầu tiên 10 mL hỗn hợp dung môi được đựng trong cốc thủy tinh và thêm vào 1 %KL ống nano TiO_2 (TNTs).

Tiếp đến, hỗn hợp TNTs-dung môi được phân tán bằng siêu âm trong thời gian 30 phút và sau đó tiếp tục khuấy từ trong vòng 3-4 giờ. Tương tự, ống nano APTS-TNTs cũng tiến hành theo Hình 2.4.

Quan sát thời gian, tốc độ lắng của hai mẫu từ đó đưa ra nhận xét về khả năng phân tán của TNTs và APTS-TNTs trong dung môi.



Hình 2.4. Quy trình khảo sát phân tán 1 %KL của TNTs hoặc 1 %KL của APTS-TNTs trong môi trường dung môi (toluene và xylene).

- *Phân tán trong nhựa epoxy*

Phần trăm khối lượng TNTs, APTS-TNTs khảo sát là 5 %KL so với khối lượng epoxy. Phân tán TNTs và APTS-TNTs bằng máy siêu âm phá mẫu với biên độ 40 %, tần số 40 Hz. Dựa vào thước đo độ mịn màng sơn để khảo sát thời gian phân tán, từ đó đánh giá khả năng phân tán của TNTs và APTS-TNTs. Độ mịn màng sơn được cho là đạt yêu cầu khi kích thước hạt bé hơn hoặc bằng 5 μm trên thang thước đo độ mịn màng sơn.

- *Quy trình tạo hai hệ màng sơn epoxy chứa TNTs và màng sơn chứa APTS-TNTs*

Trước khi phun sơn, bề mặt thép đều được phủ một lớp photphat hóa tại nhà máy Piaggio Việt Nam.

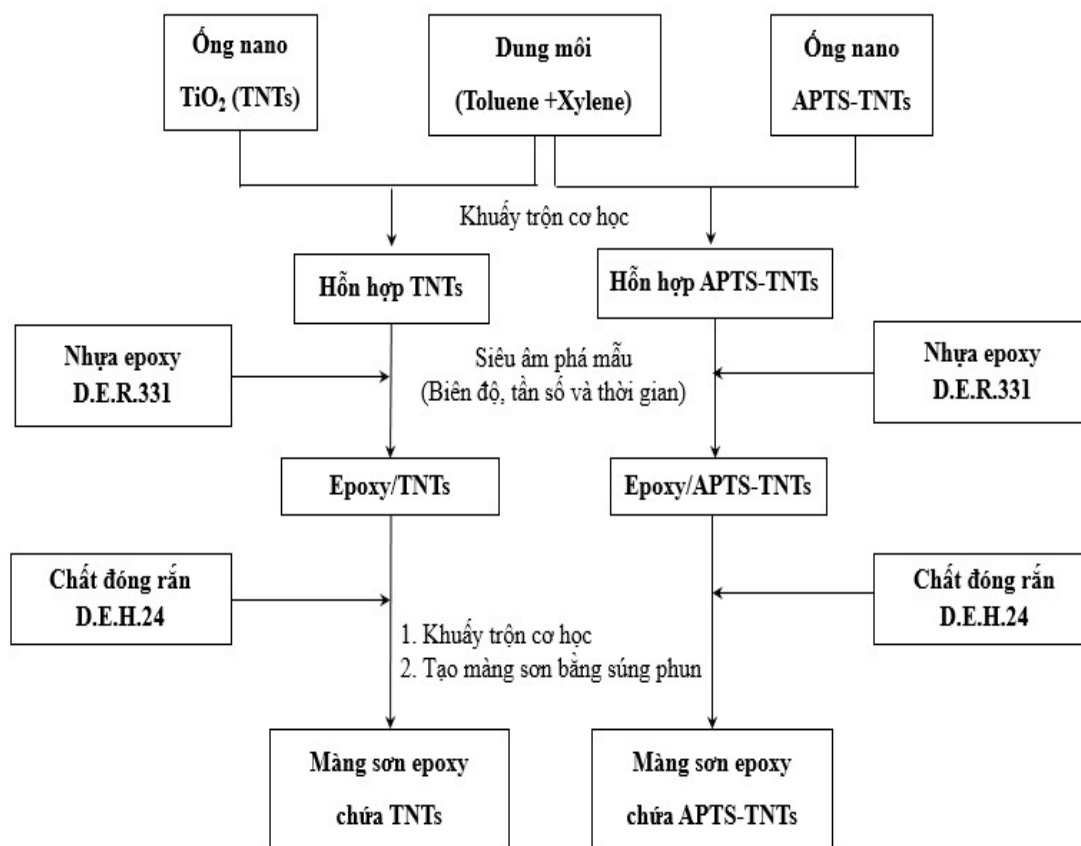
Sau khi tìm ra kết quả của bài toán quy hoạch thực nghiệm đạt điều kiện biến tính tối ưu, tiến hành biến tính TNTs theo kết quả tối ưu.

Chuẩn bị các mẫu của TNTs hoặc APTS-TNTs với các hàm lượng khác nhau lần lượt là 1, 3, 5, và 7 %KL so với epoxy. Tất cả các mẫu đều được tạo màng sơn theo quy trình ở Hình 2.5.

Dùng mẫu 1 %KL TNTs (APTS-TNTs) so với epoxy làm ví dụ. Các mẫu khác tiến hành tương tự. Cho 5 g bột TNTs (hoặc APTS-TNTs) vào trong 500 mL hỗn hợp dung môi và tiến hành khuấy bằng máy khuấy đũa trong 30 phút. Cho 495 g nhựa epoxy D.E.R 331 vào hỗn hợp TNTs trên, tiến hành phân tán bằng máy siêu âm phá mẫu (biên độ 40 %) trong thời gian khoảng 30 phút. Cuối cùng, trộn 65 g

(13 %KL so với epoxy D.E.R 331) chất đóng rắn D.E.H. 24 vào hỗn hợp TNTs/epoxy (APTS-TNTs/epoxy) bằng máy khuấy đĩa. Tạo màng trên bề mặt thép bằng súng phun sơn.

Sau khi đóng rắn hoàn toàn, mẫu được đem đi đo tính chất cơ lý của màng sơn gồm: độ bám dính, độ bền va đập, độ bền uốn và độ cứng. Đồng thời, các mẫu màng sơn được nghiền nhỏ sau khi bóc tách chúng ra khỏi nền thép và tiến hành khảo sát tính chất nhiệt TGA, DSC. Bên cạnh đó, các mẫu (5 %KL) được tiến hành thử nghiệm trong tủ mù muối và đo phổ tổng trở.



Hình 2.5. Quy trình tạo màng sơn epoxy chứa ống TNTs và sơn epoxy chứa APTS-TNTs.

2.1.2 Lớp phủ thụ động đa kim loại Zr/Ti/Mo

a) Xử lý bề mặt thép SPCC JISG 3141

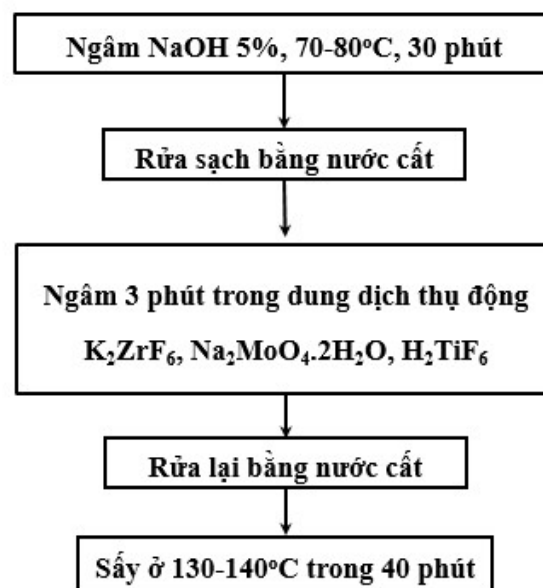
Mẫu thép được chuẩn bị với kích thước (40 × 15 × 1) mm để đo đường cong phân cực, (25 × 10 × 1) mm để phân tích hình ảnh cấu trúc tế vi và (200 × 70 × 1) mm để thử nghiệm trong tủ mù muối theo tiêu chuẩn ASTM B117-94 và đo phổ tổng trở EIS. Mẫu được mài cơ học bằng các loại giấy nhám P-600, P-800 rồi P-1000 và được rửa sạch trong dòng nước chảy. Ngâm các mẫu thép đã được xử lý cơ

học vào dung dịch NaOH (10 g/L), Na_2CO_3 (8 g/L), Na_3PO_4 (12 g/L) trong 30 phút để tẩy dầu mỡ

b) Phủ lớp thụ động Ti/Zr/Mo

Tất cả các mẫu sau khi xử lý bề mặt đều được tiến hành quá trình phủ lớp thụ động theo phương pháp 5 bước sau (theo tiêu chuẩn ASTM A967) thể hiện ở Hình 2.6:

1. Mẫu được rửa sạch bằng nước cất rồi tiếp tục ngâm vào NaOH 5 % nhiệt độ (70 – 80 °C) trong 30 phút với mục đích hoạt hóa bề mặt.
2. Mẫu rửa lại bằng nước cất (nếu chưa tiến hành quá trình thụ động thì mẫu thép được bảo quản trong acetone).
3. Tiến hành ngâm ngập mẫu thép trong dung dịch thụ động (hỗn hợp gồm K_2ZrF_6 , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_2TiF_6 và NaOH) trong thời gian 3 phút. Mỗi thí nghiệm tiến hành cho ba mẫu thép.
4. Rửa lại bằng nước cất.
5. Cuối cùng đem mẫu sấy ở nhiệt độ (130 – 140 °C) trong 40 phút.



Hình 2.6. Quy trình tạo lớp màng thụ động đa kim loại Zr/Ti/Mo

Với mục đích so sánh, các mẫu thụ động kẽm photphat cũng được thực hiện theo dây chuyền ở nhà máy Piaggio Vietnam.

Đối với các phép đo độ bám dính, thử nghiệm mù muối và tổng trở EIS, sau khi thụ động các mẫu thép sẽ tiến hành sơn tĩnh điện loại epoxy-amine. Kể cả các mẫu thép sau khi thụ động kẽm photphat cũng được sơn tĩnh điện cùng loại. Trong đó, cacbon được sử dụng làm bột màu trong hệ sơn epoxy-amine tĩnh điện. Các mẫu

thép sau khi tạo lớp thụ động photphat hoặc lớp đa kim loại Ti/Zr/Mo được phủ lớp sơn tĩnh điện như Hình 2.7 và tất cả các quá trình sơn tĩnh điện được tiến hành tại công ty Piaggio Việt Nam.



Hình 2.7. Sơn tĩnh điện cho các mẫu thép sau quá trình thụ động

2.2 Phương pháp nghiên cứu

2.2.1 Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu

a) Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction, XRD)

Phương pháp nhiễu xạ tia X dùng để nghiên cứu cấu trúc và thành phần pha của ống nano TiO_2 .

Thực nghiệm: Giản đồ XRD được ghi trên máy Siemens D5000 tại Trung tâm Khoa học vật liệu, Khoa Vật lý - Trường đại học khoa học tự nhiên, ĐHQGHN. Điều kiện ghi: ống phát tia Rownghen làm bằng Cu với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, nhiệt độ 25°C , góc quét 2θ tương ứng với mỗi chất, công suất 35 kV, 40 mA.

b) Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM/EDX (Scanning electron microscopy/ Energy-dispersive X-ray spectroscopy).

Phương pháp SEM dùng để quan sát hình thái, kích thước và hình dạng tinh thể của bề mặt lớp phủ thụ động Zr/Ti/Mo. Phổ tán xạ tia X (EDX) được kết hợp với SEM để cung cấp thông tin về thành phần và hàm lượng nguyên tố của các điểm đang quan sát đối với bề mặt lớp phủ thụ động đa kim loại Zr/Ti/Mo.

Thực nghiệm: mẫu trước và sau khi phủ lớp thụ động Ti/Zr/Mo được đo SEM/EDX trên máy Jeol JMS 6400 – JED 2300 (Nhật Bản) tại Trung tâm đánh giá hư hỏng vật liệu, Viện khoa học vật liệu, Viện hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

c) Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nito

Dựa vào các số liệu đo có thể xác định được các thông số về cấu trúc như thể tích mao quản, sự phân bố kích thước mao quản và đặc biệt là diện tích bề mặt riêng (m^2/g) của

ống nano TiO₂.

Thực nghiệm: diện tích bề mặt của các mẫu được tiến hành trên máy Autochem II 2920 ở 77 K, tại Phòng thí nghiệm Công nghệ chế biến dầu khí, Trường Đại học Bách khoa, ĐH Đà Nẵng. Các mẫu được xử lý chân không ở 50 °C trong 5 giờ.

d) Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Phương pháp đo TEM dùng để quan sát cấu trúc, kích thước và hình dạng tinh thể của ống nano TiO₂ trước và sau quá trình biến tính. Từ đó đưa ra nhận định quá trình biến tính có làm thay đổi hình dạng và kích thước của ống nano.

Thực nghiệm: các mẫu ống nano TiO₂ trước và sau biến tính được đo TEM trên máy JEM1010-JEOL có các thông số $M = \times 50\text{-}\times 600.000$, $d = 3 \text{ Å}^0$, $U = 40\text{-}100 \text{ kV}$ tại phòng thí nghiệm siêu cấu trúc, Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

e) Phương pháp phổ hồng ngoại Fourier (FTIR)

Trong luận án, chúng tôi sử dụng phương pháp đo FTIR nhằm xác định cấu trúc phân tử, các liên kết hóa học của các mẫu để từ đó đánh giá sự có mặt của liên kết hóa học Ti-O của ống nano TiO₂, quá trình biến tính APTS lên trên bề mặt ống nano TiO₂ và liên kết hóa học giữa APTS-TNTs với epoxy D.E.R. 24

Thực nghiệm: các mẫu bột rắn được trộn thật đồng đều theo kỹ thuật ép viên với KBr theo tỉ lệ 1:10 rồi ép thành các viên mỏng bằng máy ép thủy lực. Tiến hành đo FTIR trên máy FT-IR Nicolet IS10 tại Phòng thí nghiệm Công nghệ Chế biến Dầu khí, Khoa Hóa, trường Đại học Bách khoa, ĐHĐN.

Các mẫu nhựa epoxy lỏng được nhỏ giọt trực tiếp vào vị trí đặt mẫu, sử dụng máy Bruker Alpha-E FTIR (Đức) loại ATR (Attenuated total reflection) tại phòng kiểm nghiệm, CTCP Dược Danapha.

f) Phương pháp phân tích nhiệt.

Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng (TGA) được sử dụng trong luận án với mục đích xác định hiệu suất gắn của quá trình biến tính ống nano TiO₂ bằng APTS thông qua độ hụt khối lượng và đường vi phân khối lượng. Ngoài ra, sử dụng TGA để nghiên cứu ảnh hưởng của các ống nano TNTs và APTS-TNTs tới sự ổn định nhiệt của màng sơn epoxy.

Phương pháp phân tích nhiệt vi sai quét (DSC) xác định nhiệt độ chuyển hóa T_g của các mẫu màng sơn với hàm lượng thay đổi của ống nano TiO₂ biến tính và chưa biến tính.

Thực nghiệm:

- TGA: được ghi trên máy Model STA6000 Perkin Elmer tại phòng thí nghiệm Công nghệ chế biến dầu khí, Khoa Hóa, trường Đại học Bách khoa, ĐHĐN. Đo TGA trong khoảng nhiệt độ từ 30 đến 700 °C, tốc độ nâng nhiệt 10 °C/ 1 phút và trong môi trường khí N₂.

- DSC: được ghi trên thiết bị Mettler Toledo tại Phòng thí nghiệm Công ty

TNHH Châu Á – Thái Bình Dương (APEC), khu công nghiệp Điện Nam – Điện Ngọc, Quảng Nam. Tiến hành đo mẫu theo hai chu kỳ (theo chuẩn ASTM D3418) sau:

- Chu kỳ 1:
 - 1. Nâng nhiệt từ 40 đến 300 °C, tốc độ 10 °C/phút
 - 2. Lưu mẫu ở 300 °C, 5 phút
 - 3. Hạ nhiệt từ 300 xuống 40 °C, tốc độ 10 °C/phút
 - 4. Lưu mẫu ở 40 °C, 5 phút
- Chu kỳ 2:
 - 5. Nâng nhiệt từ 40 đến 300 °C, tốc độ 10 °C/phút
 - 6. Lưu mẫu ở 300 °C, 5 phút
 - 7. Hạ nhiệt từ 300 xuống 40 °C, tốc độ 10 °C/phút
 - 8. Lưu mẫu ở 40 °C, 5 phút.

Nhiệt độ chuyển hóa T_g của các mẫu được lấy từ giản đồ DSC ở chu kỳ 2.

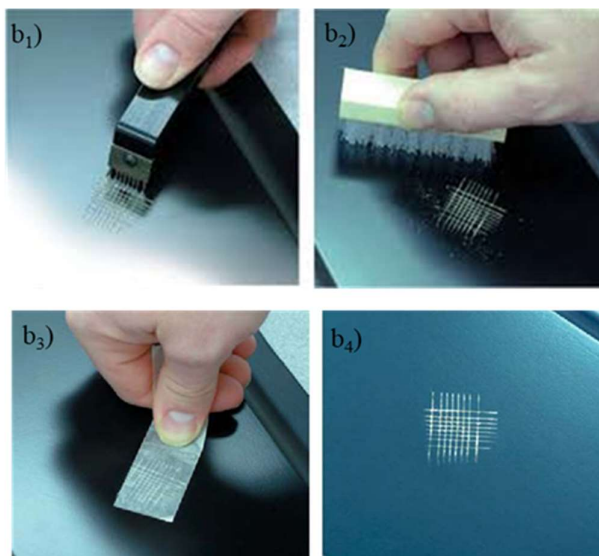
2.2.2 Các phương pháp đánh giá tính chất cơ lý màng sơn

Các tính chất cơ lý được khảo sát tại Phòng thí nghiệm Cơ lý, Công ty Piaggio Việt Nam, gồm các phép đo như sau:

a) Đo độ bám dính bằng phương pháp rạch

Đặt mẫu lên một mặt phẳng cứng sao cho tấm mẫu không bị biến dạng trong khi thử. Tỳ lưỡi dao lên bề mặt tấm mẫu và dùng thước kẻ các vết cắt phải ăn sâu tới lớp nền của tấm mẫu, song song và cách nhau như tiêu chuẩn ASTM D3359. Tương tự, cắt các vết cắt khác vuông góc với các vết cắt trước đó.

Dùng chổi mềm quét nhẹ lên tấm mẫu, sau đó dán băng keo tiêu chuẩn lên mạng lưới vết cắt vừa tạo, giật mạnh rồi kiểm tra lại các vết cắt để xác định khả năng bám dính của màng (Hình 2.8).

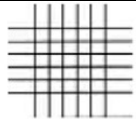
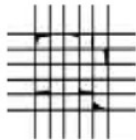
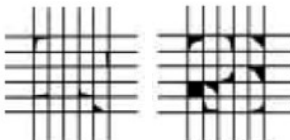
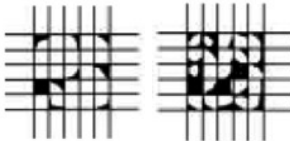
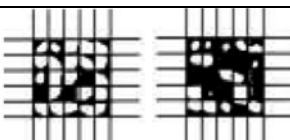
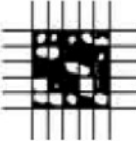


Hình 2.8. Các bước tiến hành đo độ bám dính bằng phương pháp rạch

Thực hiện phép thử ít nhất là ở ba vị trí khác nhau trên tấm mẫu. Nếu các kết quả có sai số lớn hơn một đơn vị, làm lại phép thử trên ba vị trí nữa.

Theo tiêu chuẩn ASTM D3359-97, độ bám dính được tính theo Bảng sau trong đó có 6 mức độ đánh giá độ bám dính và minh họa kèm theo ở Bảng 2.3.

Bảng 2.3. Sáu mức độ đánh giá độ bám dính bằng phương pháp rạch

Vết xước khi cắt	Mô tả hình dạng	Tiêu chuẩn (ASTM)	Tiêu chuẩn (ISO)
Cắt mẫu nhưng không bị xước, các cạnh bị cắt không bị tách ra.		5B	0
Các cạnh cắt bị tách rời, rách không quá 5% khu vực cắt.		4B	1
Vết cắt bị rách tại các điểm giao nhau và các điểm khác. Tuy nhiên rách hơn 5% và không quá 15% so với khu vực cắt.		3B	2
Vết cắt bị rách nhiều, vết cắt hình vuông hoặc mảng và các vết cắt bị vỡ vụn khi bóp. Rách hơn 35% khu vực cắt.		2B	3
Vết cắt bị rách tạo thành các mảng lớn. Khu vực bị rách hơn 35% và không quá 60%.		1B	4
Cắt bị rách nhiều, không có hình dạng nhất định.		0B	5

Thực nghiệm: Đo độ bám dính bằng phương pháp rạch: sử dụng thiết bị đo độ bám dính BEVS2202.

b) Đo độ bám dính thủy lực

Đặt một vít áp (dollies) lên trên bề mặt màng sơn cần đo đã được làm sạch trước đó. Áp một lực lên trên vít áp, lực này được điều chỉnh bằng áp kế. Thay đổi áp lực cho đến khi bề mặt sơn bị bóc thì dừng lại.

Thực nghiệm: sử dụng thiết bị đo bám dính thủy lực Elcometer 108 (Hình 2.9).



Hình 2.9. Thiết bị đo bám dính thủy lực Elcometer 108.

c) Đo độ bền va đập

Đặt một quả cầu có khối lượng 1kg cách mẫu cần kiểm tra với một độ cao quy định theo bảng tiêu chuẩn ASTM D2794, cho rơi tự do và sau đó quan sát sự thay đổi của bề mặt vật liệu sau khi va chạm để đánh giá. Cần phải thực hiện nhiều hơn 3 lần va đập liên tiếp. Từ đó người ta sẽ xác định chiều cao tối đa mà màng sơn bị phá hủy và có thể xác định được động năng bé nhất phá hủy mẫu

Thực nghiệm: mẫu được kiểm tra độ bền uốn trên máy Dupont BGD301 (Hình 2.10)



Hình 2.10. Thiết bị kiểm tra độ bền va đập chuẩn Dupont

d) Đo độ bền uốn

Cách đo độ bền uốn được tiến hành như sau: đầu tiên, kẹp chặt tấm mẫu thử đã được sơn phủ vào thiết bị thử và sau đó uốn vòng quanh một trục hình trụ. Mẫu sẽ được uốn trên các trục có đường kính từ lớn đến bé dần, cho đến khi mẫu bị phá

hủy. Từ đó ta có thể xác định đường kính bé nhất mà mẫu bị phá hủy. Sử dụng tiêu chuẩn ASTM D522 cho phép đo này.

Thực nghiệm: thiết bị đo độ bền uốn BGD 563, của nhà sản xuất Biuged để xác định độ bền uốn của mẫu như sơn, vecni (Hình 2.11).



Hình 2.11. Thiết bị đo độ bền uốn BGD 563, Buiged.

e) Đo độ cứng

Mẫu cần đo độ cứng được đặt trên bề mặt phẳng nằm ngang. Bút chì được giữ chắc chắn với đầu chì áp vào màng với góc 45° và từ từ di chuyển dụng cụ kiểm tra độ cứng trên bề mặt sơn với một chiều dài là 6,5 cm (Hình 2.12). Từ đó ta có thể xác định độ cứng màng sơn qua thang đo độ cứng của bút chì, thể hiện ở Hình 2.13.



Hình 2.12. Thiết bị đo độ cứng bút chì BEVS 1301



Hình 2.13. Thang đo độ cứng của bút chì

Thực nghiệm: thiết bị đo độ cứng bút chì BEVS 1301 được sử dụng theo các tiêu chuẩn ASTM D3363. BEVS 1301 được thiết kế để dùng một bút chì có đầu đen bọc gỗ tiêu chuẩn, và được cung cấp với một bộ đầy đủ độ cứng từ 6H (rất cứng) tới 6B (rất mềm).

f) Độ dày màng sơn

Độ dày màng sơn được xác định dựa trên sự tương tác giữa từ trường và nền kim loại. Độ dày màng sơn được xác định bởi lực cần thiết để loại bỏ bụi từ trường từ lớp phủ.

Thực nghiệm: Chiều dày màng sơn được xác định trên thiết bị DeFelsko Positector 6000 theo tiêu chuẩn ASTM D1005-95 (Hình 2.14). Thiết bị gồm một đầu cảm ứng và một đồng hồ hiển giá trị. Khi tiến hành xác định chiều dày màng sơn, đầu dò được áp vuông góc với bề mặt tấm mẫu, đọc giá trị hiện trên đồng hồ sau 3 giây. Thực hiện phép đo tại 3-5 vị trí trên màng sơn.



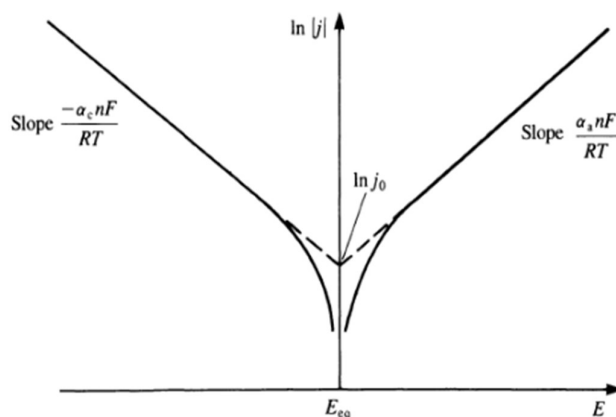
Hình 2.14. Thiết bị đo chiều dày màng sơn DeFelsko Positector 6000

2.2.3 Phương pháp đánh giá khả năng chống ăn mòn

a) Phương pháp thế động đo đường cong phân cực

Nguyên tắc: Điện thế được quét trong một khoảng điện thế rộng từ -x (V) đến +y (V) so với điện thế ăn mòn, tốc độ quét tùy thuộc mỗi nghiên cứu. Trong quá trình quét thế, kim loại có thể chịu tác dụng của các phản ứng điện hóa, các dòng anot và catot có thể làm thay đổi nhiều tính chất của chúng.

Kết quả đo đường cong phân cực bằng phương pháp thế động được biểu diễn dạng E-logI như trong Hình 2.15.



Hình 2.15. Đường cong phân cực đo bằng phương pháp thế động

Qua đồ thị đường cong phân cực, bằng cách ngoại suy Tafel các phần tuyến tính của đồ thị E-logI tại điện thế ăn mòn có thể xác định được dòng ăn mòn $I_{a.m}$ và $E_{a.m}$. Việc ngoại suy có thể được thực hiện với một trong hai nhánh anot hoặc catot hoặc từ cả hai nhánh anot và catot của đường cong phân cực. Giá trị dòng anot hoặc catot tại chỗ giao nhau tương ứng điện thế ăn mòn $E_{a.m}$ chính là dòng ăn mòn

Thực nghiệm: Phương pháp thế động trong khoảng quét thế từ -1 V đến +1 V, tốc độ quét là 10 mV/s. Các phép đo điện hóa được thực hiện trên máy điện hóa đa năng PGS-HH10 (Việt Nam) tại phòng thí nghiệm Điện hóa – Trường Đại học Bách khoa, ĐHQĐHN (Hình 2.16).



Hình 2.16. Hệ thống thiết bị phân tích điện hóa đa năng PGS-HH10

+ Hệ điện cực gồm: WE: điện cực làm việc (mẫu cần đo)

RE: điện cực so sánh (Ag/AgCl)

CE: điện cực đối (Thép không gỉ)

+ Các giá trị thế được biểu diễn trong luận án là giá trị thế so với điện cực so sánh Ag/AgCl.

b) Phương pháp thử nghiệm trong tủ mù muối (Salt spray test)

Phương pháp được áp dụng rộng rãi nhất là phun sương muối hay còn gọi là “thử nghiệm mù muối”. Tiêu chuẩn điển hình của phương pháp này là: ASTM B117-94.

Mẫu được đặt trong buồng muối với điều kiện nhiệt độ 35 °C, pH của dung dịch muối nằm trong khoảng từ 6,5 đến 7,2 và áp suất phun muối trong khoảng 10 đến 25 psi. Sau một khoảng thời gian xác định, dùng một dụng cụ nhọn rạch nhẹ một vết X hay một đường để lộ phần kim loại ra ngoài trước khi thử nghiệm và tiến hành kiểm tra bằng cách giặt mạnh bằng dính chuyên dụng. Điều kiện để tạo ra các vết rạch tuân theo yêu cầu trong ASTM D 609. Cách đánh giá mức độ ăn mòn theo thang từ 0 đến 10, dựa vào mức độ bong tróc trên toàn bề mặt theo ASTM D610 (Bảng 2.4) và cụ thể hóa theo kích thước milimet hay inch theo ASTM (Bảng 2.5).

Bảng 2.4. Mức độ đánh giá mẫu theo tiêu chuẩn ASTM D610 trong thử nghiệm mù muối

Xếp hạng	Mô tả
10	Không bị bong tróc hoặc ít hơn 0,01 % trên toàn bề mặt cắt
9	Ít bong tróc, ít hơn 0,03 % trên toàn bề mặt cắt
8	Bong tróc một số điểm cô lập, ít hơn 0,1 % trên toàn bề mặt cắt
7	Ít hơn 0,3 % trên toàn bề mặt cắt
6	Các điểm bong tróc rộng, nhưng ít hơn 1 % trên toàn bề mặt cắt
5	Ít hoặc bằng 3 % trên toàn bề mặt cắt
4	Làm bong tróc đến mức 10 % trên toàn bề mặt cắt
3	Khoảng 1/6 trên toàn bề mặt cắt
2	Khoảng 1/3 trên toàn bề mặt cắt
1	Khoảng ½ trên toàn bề mặt cắt
0	100 % trên toàn bề mặt cắt

Bảng 2.5. Mức độ đánh giá mẫu theo tiêu chuẩn ASTM D1654 trong thử nghiệm mù muối

Đơn vị (mm)	Đơn vị (inches)	Xét hạng
0	0	10
Trên 0 – 0,5	0 – 1/64	9
Trên 0,5 – 1	1/64 – 1/32	8
Trên 1 – 2	1/32 – 1/16	7
Trên 2 – 3	1/16 – 1/8	6
Trên 3 – 5	1/8 – 3/16	5
Trên 5 – 7	3/16 – 1/4	4
Trên 7 – 10	1/4 - 3/8	3
Trên 10 – 13	3/8 – 1/2	2
Trên 13 – 16	1/2 – 5/8	1
Trên 16	Trên 5/8	0

Thực nghiệm: thiết bị phun sương muối (Model SAM Y90, Hình 2.17) theo tiêu chuẩn ASTM B117, tại Piaggio Vietnam.

Thông số thử nghiệm mù muối gồm: pH dung dịch: 6,5 ÷ 7,2; tốc độ phun: 1 ÷

2,5 mL/giờ/cm²; áp suất phun: 1 amt; nhiệt độ bồn: 35 ± 2 °C; nhiệt độ bồn bão hòa: $46 \div 49$ °C, nồng độ NaCl: 5 %.



Hình 2.17. Thiết bị phun sương muối (Model SAM Y90-Đài Loan)

c) Phương pháp đo tổng trở điện hóa (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy)

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

Ta có tổng trở phức: $Z^* = R - jX_c = \Delta E / \Delta I = Z_r - jZ_i$ (2.16)

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

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

Góc lệch pha φ được xác định bởi công thức:

$$\tan \varphi = X_c / R = 1 / \omega CR \quad (2.17)$$

Phổ tổng trở điện hóa được xác định từ biểu diễn của hàm truyền giữa 2 đại lượng ΔE và ΔI được đo trong một dải rộng các tần số f của tín hiệu hình sin. Để phân tích các số liệu của phổ tổng trở phải dựa trên một mạch điện tương đương thích hợp cho hệ điện hóa đó. Mỗi phần tử của mạch điện (điện trở, tụ điện, cuộn cảm...) phải tương ứng với một quá trình vật lý diễn ra trong hệ. Sự biến thiên của phổ tổng trở theo một thông số thực nghiệm xác định (như thời gian ngâm mẫu, độ pH, nhiệt độ, điện thế...) sẽ cho phép xác định được mỗi phần tử đó, tức là xác định được cơ chế phản ứng. Biểu diễn tổng trở điện hóa:

$$Z^* = Z_r + iZ_i$$

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

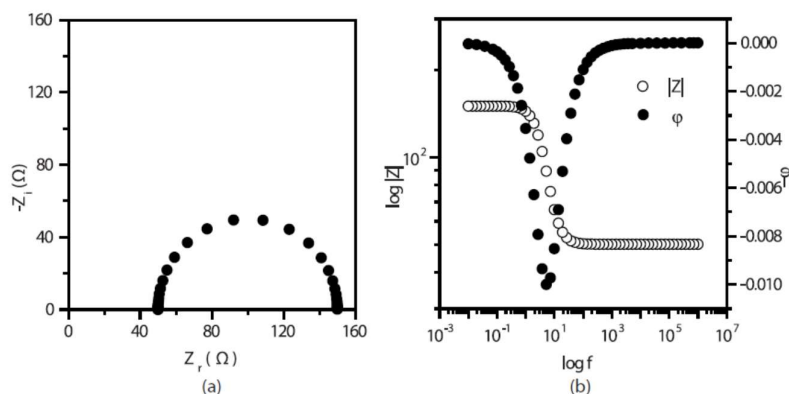
Ta xác định module của Z^* , kí hiệu $|Z|$:

$$|Z| = \sqrt{(Z_r^2 + Z_i^2)} \quad (2.18)$$

Ta xác định góc pha φ (góc lệch pha giữa ΔE và dòng phản hồi ΔI) với quan hệ:
 $\tan(\varphi) = -Z_i/Z_r \rightarrow \varphi = \arctan(-Z_i/Z_r)$ (2.19)

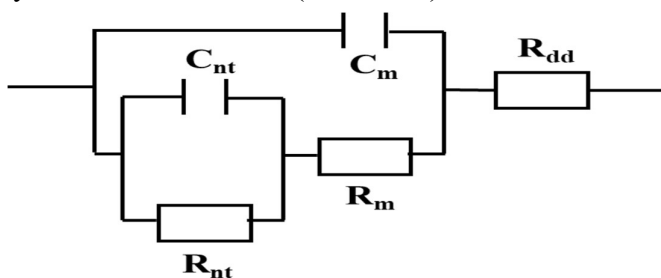
Hai phương pháp để biểu diễn sự biến đổi của tổng trở Z^* theo tần số được sử dụng phổ biến nhất (hai giản đồ tổng trở ở Hình 2.18):

- Giản đồ Bode gồm 2 đường: (1) Bode dạng “module”: $\log(|Z|) = f_1(\log f)$ và (2) Bode dạng “góc pha”: $\varphi = f_2(\log f)$.
- Giản đồ Nyquist là đường cong nối các điểm biểu diễn giá trị tổng trở Z^* trong mặt phẳng phức (tương ứng với các điểm trên tung độ Z_i và các điểm trên hoành độ Z_r) được di chuyển theo tần số.



Hình 2.18. Giản đồ tổng trở Nyquist (a) và giản đồ Bode (b) tương ứng với $R_1 = 50 \Omega$, $R_2 = 100 \Omega$ và $C = 0,5 \text{ mF}$.

Mô phỏng các giản đồ tổng trở thực nghiệm bằng các mạch điện tương đương với các thông số vật lý R_{dd} , R_m , C_m , C_{nt} , R_{nt} (Hình 2.19) như sau:



Hình 2.19. Sơ đồ mạch điện tương đương của hệ sơn phủ cách điện

Trong đó: R_{dd} : điện trở dung dịch ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), R_m : điện trở màng sơn ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), C_m : điện dung màng sơn (F/cm^2), R_{nt} : điện trở nền thép ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) và C_{nt} : điện dung nền thép (F/cm^2)

Điện trở màng: Khi tần số giảm dần ($f \rightarrow 0$), $Z_r \rightarrow (R_{dd} + R_m)$.

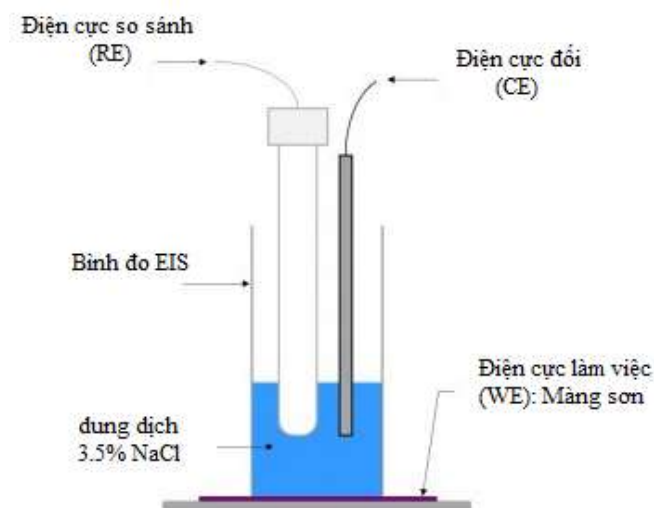
Điện trở màng được xác định bằng giá trị bán kính bán cung trên giản đồ tổng trở Nyquist.

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

$$C_m = 1/(\omega Z_i) = 1/(2\pi f \cdot Z_i)$$

Thực nghiệm: Các phép đo tổng trở được thực hiện trên thiết bị Autolab PGSTAT-302N (Metrohm) tại Trung tâm đánh giá hư hỏng vật liệu, Viện khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

Phép đo tổng trở thực hiện ở phòng thí nghiệm, trên thiết bị Autolab PGSTAT-302N trong điều kiện không khí, ở nhiệt độ phòng (25 ± 1 °C) với hệ 3 điện cực: điện cực làm việc (mẫu thép phủ sơn), điện cực đối platin và điện cực so sánh calomel bão hòa (SCE) như Hình 2.20. Dung dịch thử nghiệm chứa trong ống thủy tinh hình trụ được áp lên bề mặt mẫu thông qua một vòng đệm keo dán.



Hình 2.20. Sơ đồ bình đo tổng trở điện hóa.

Tổng trở được đo trong khoảng tần số từ 100 kHz đến 10 mHz, biên độ thế 10 mV quanh thế mạch hở. Kết quả phép đo tổng trở được phân tích trên phần mềm FRA, đi kèm với thiết bị.

2.2.4 Phương pháp quy hoạch thực nghiệm và xử lý số liệu

a) Quy hoạch thực nghiệm

• Quá trình biến tính ống nano TiO_2 :

Phương pháp quy hoạch thực nghiệm quay cấp II theo Box và Hunter [110], [111], được chọn để xây dựng phương trình hồi quy ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình biến tính ống nano TiO_2 .

Quá trình biến tính là một trong những quá trình gắn nhóm chức mới lên trên một bề mặt vật liệu thông qua phản ứng hóa học. Vấn đề cần giải quyết ở đây là phải chọn tỉ lệ % khối lượng giữa APTS/TNTs (Z_1), nhiệt độ (Z_2) và thời gian (Z_3) phản ứng như thế nào để hiệu suất gắn nhóm chức là lớn nhất.

Hàm mục tiêu ở đây là hiệu suất gắn của phản ứng kí hiệu là: E_g ; $E_g \rightarrow \max$.

Các mức và khoảng biến thiên của 3 yếu tố được cho ở Bảng 2.6

Bảng 2.6. Mức và khoảng biến thiên của 3 yếu tố Z_1 , Z_2 và Z_3 .

Yếu tố	Các mức					Khoảng biến thiên
	$+\alpha = 1,682$	Mức trên (+1)	Mức cơ sở (0)	Mức dưới (-1)	$-\alpha = 1,682$	
Z_1 , %KL	234,1	200	150	100	65,9	50
Z_2 , °C	87	80	70	60	53	10
Z_3 , phút	522	420	270	120	18	150

- Chọn phương án qui hoạch quay cấp II cấu trúc có tâm, $k = 3$, số thí nghiệm cần thực hiện là: $N = 2^k + 2k + n_0 = 20$. Trong đó, số thí nghiệm ở nhân phương án là $2^k = 8$, số thí nghiệm các điểm sao (*) là $2 \cdot k = 6$ và số thí nghiệm ở tâm phương án $n_0 = 6$ với cánh tay đòn $\alpha = \pm 1,682$.

Từ điều kiện thí nghiệm và phương án đã chọn, ta lập ma trận thực nghiệm và tiến hành thực nghiệm theo ma trận ở Bảng 2.7

Bảng 2.7. Ma trận phương án quay cấp II của quá trình biến tính.

STT		x_1 (%KL)	x_2 (°C)	x_3 (phút)	STT		x_1 (%KL)	x_2 (°C)	x_3 (phút)
2^k	1	+	+	+	$2k$	11	0	$-\alpha$	0
	2	-	+	+		12	0	$+\alpha$	0
	3	+	-	+		13	0	0	$-\alpha$
	4	-	-	+		14	0	0	$+\alpha$
	5	+	+	-	n_0	15	0	0	0
	6	-	+	-		16	0	0	0
	7	+	-	-		17	0	0	0
	8	-	-	-		18	0	0	0
$2k$	9	$-\alpha$	0	0		19	0	0	0
	10	$+\alpha$	0	0		20	0	0	0

- Chọn dạng phương trình hồi quy

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (2.20)$$

Trong đó: $b_0, b_1, \dots, b_{23}$ là các hệ số trong phương trình hồi quy được xác định bằng số liệu thực nghiệm; x_1, x_2, x_3 là các yếu tố ảnh hưởng.

- Tính các hệ số b và kiểm tra sự tương thích của phương trình hồi quy :

Từ kết quả thí nghiệm, sau khi tính toán và kiểm tra ý nghĩa của các hệ số b trong phương trình hồi quy, tiến hành kiểm tra sự tương thích của phương trình

hồi quy với thực nghiệm

- Tìm điều kiện tối ưu cho từng hàm mục tiêu :

Chương trình Excel-Solver được sử dụng để tìm nghiệm tối ưu của hàm mục tiêu hiệu suất gắn, tức là tìm giá trị của x_1, x_2, x_3 để y_1 đạt cực đại ($y_{1\max}$) với miền ràng buộc: $-1,682 \leq x_1; x_2; x_3 \leq 1,682$

• **Quá trình tạo lớp đa kim loại Zr/Ti/Mo**

Khảo sát quá trình tạo lớp đa kim loại Zr/Ti/Mo cũng trải qua các chọn phương án qui hoạch, chọn dạng phương trình hồi quy, kiểm tra sự tương thích của phương trình hồi quy và tìm điều kiện tối ưu cho từng hàm mục tiêu.

Quá trình tạo lớp đa kim loại là quá trình tạo lớp màng mỏng trên bề mặt nền thép thông qua phản ứng hóa học. Vấn đề cần giải quyết ở đây là phải chọn nồng độ các chất tham gia phản ứng MoO_4^{2-} (Z_1), TiF_6^{2-} (Z_2), ZrF_6^{2-} (Z_3) và pH (Z_4) như thế nào để thế ăn mòn ($E_{\text{a.m}}$) là lớn nhất.

Hàm mục tiêu ở đây là hiệu suất gắn của phản ứng kí hiệu là: $E_{\text{a.m}}$; $E_{\text{a.m}} \rightarrow \max$.

Các mức và khoảng biến thiên của 4 yếu tố được cho ở Bảng 2.8.

Bảng 2.8. Mức và khoảng biến thiên của 4 yếu tố Z_1, Z_2, Z_3 và Z_4 .

Yếu tố	Các mức					Khoảng biến thiên
	$+\alpha = 2$	Mức trên (+1)	Mức cơ sở (0)	Mức dưới (-1)	$-\alpha = 2$	
$Z_1, \text{g/L}$	29	22	15	8	1	7
$Z_2, \text{g/L}$	9	7	5	3	1	2
$Z_3, \text{g/L}$	10	4	6	8	2	2
Z_4	6,5	2	3,5	5	0,5	1,5

Chọn phương án qui hoạch quay cấp II cấu trúc có tâm, $k = 4$, số thí nghiệm cần thực hiện là: $N = 2^k + 2k + n_0 = 31$. Trong đó, số thí nghiệm ở nhân phương án là $2^k = 16$, số thí nghiệm các điểm sao (*) là $2 \cdot k = 8$ và số thí nghiệm ở tâm phương án $n_0 = 7$ với cánh tay đòn $\alpha = 2$.

Từ điều kiện thí nghiệm và phương án đã chọn, ta lập ma trận thực nghiệm và tiến hành thực nghiệm theo ma trận ở Bảng 2.9.

Bảng 2.9. Ma trận phương án quay cấp II của quá trình tạo lớp đa kim loại

STT		x ₁ (g/L)	x ₂ (g/L)	x ₃ (g/L)	x ₄	STT		x ₁ (g/L)	x ₂ (g/L)	x ₃ (g/L)	x ₄
2 ^k	1	-	-	-	-	2 ^k	17	-α	0	0	0
	2	+	-	-	-		18	+α	0	0	0
	3	-	+	-	-		19	0	-α	0	0
	4	+	+	-	-		20	0	+α	0	0
	5	-	-	+	-		21	0	0	-α	0
	6	+	-	+	-		22	0	0	+α	0
	7	-	+	+	-		23	0	0	0	-α
	8	+	+	+	-		24	0	0	0	+α
	9	-	-	-	+	n _o	25	0	0	0	0
	10	+	-	-	+		26	0	0	0	0
	11	-	+	-	+		27	0	0	0	0
	12	+	+	-	+		28	0	0	0	0
	13	-	-	+	+		29	0	0	0	0
	14	+	-	+	+		30	0	0	0	0
	15	-	+	+	+		31	0	0	0	0
	16	+	+	+	+						

- Chọn dạng phương trình hồi quy

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{44}x_4^2 \quad (2.21)$$

Trong đó: $b_0, b_1, \dots, b_{34}$ là các hệ số trong phương trình hồi quy được xác định bằng số liệu thực nghiệm; x_1, x_2, x_3 là các yếu tố ảnh hưởng.

- Tính các hệ số b và kiểm tra sự tương thích của phương trình hồi quy

Từ kết quả thí nghiệm, sau khi tính toán và kiểm tra ý nghĩa của các hệ số b trong phương trình hồi quy, tiến hành kiểm tra sự tương thích của phương trình hồi quy với thực nghiệm.

- Tìm điều kiện tối ưu cho từng hàm mục tiêu

Chương trình Excel-Solver được sử dụng để tìm nghiệm tối ưu của hàm mục tiêu hiệu suất gấn, tức là tìm giá trị của x_1, x_2, x_3 và x_4 để y đạt cực đại ($y_{\max}$) với miền ràng buộc: $-2 \leq x_1; x_2; x_3; x_4 \leq 2$

b) Phương pháp xử lý số liệu thực nghiệm

Các thí nghiệm được thực hiện với 3 lần lặp. Các số liệu nghiên cứu được thể hiện dạng trung bình $\pm$ độ lệch chuẩn.

Sự khác biệt có nghĩa giữa các kết quả thí nghiệm được so sánh bởi Fisher's test ($P \leq 0,05$) bằng phần mềm Statgraphics plus XVII.

Các chữ số a, b, c, ... trên các đồ thị và các bảng thể hiện sự khác biệt có nghĩa của các kết quả nghiên cứu.

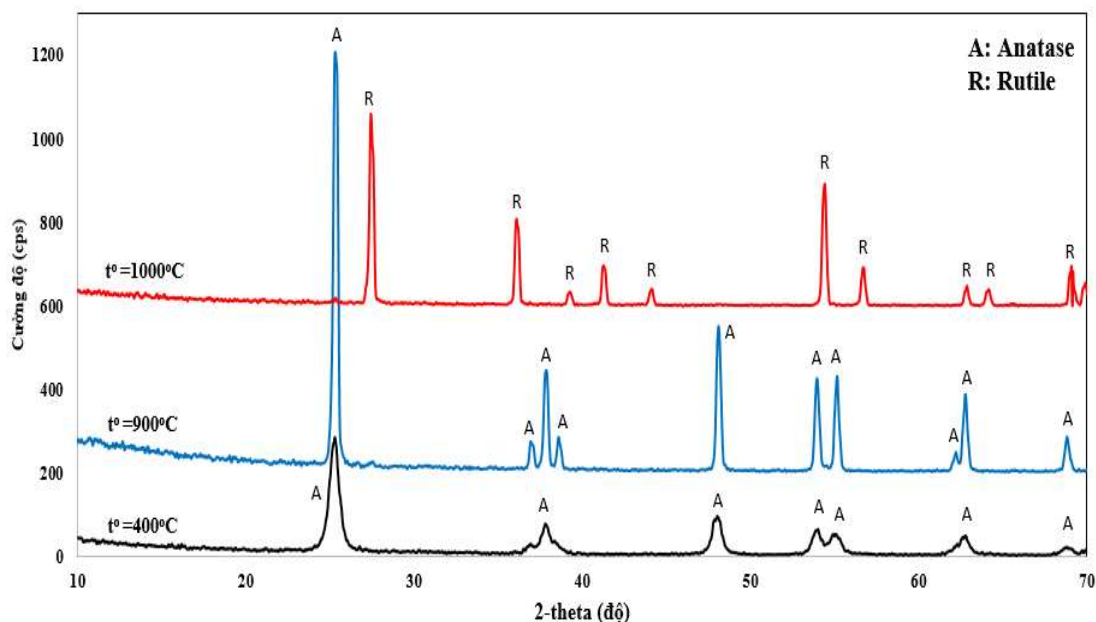
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Lớp màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs

3.1.1 Ống nano TiO_2 (TNTs)

a) Phổ XRD

Hình 3.1 là giản đồ XRD của các mẫu ống nano TiO_2 sau khi tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở các nhiệt độ nung khác nhau.



Hình 3.1. Giản đồ XRD của các mẫu ống nano TiO_2 sau khi tổng hợp ở các nhiệt độ 400, 900 và 1000°C .

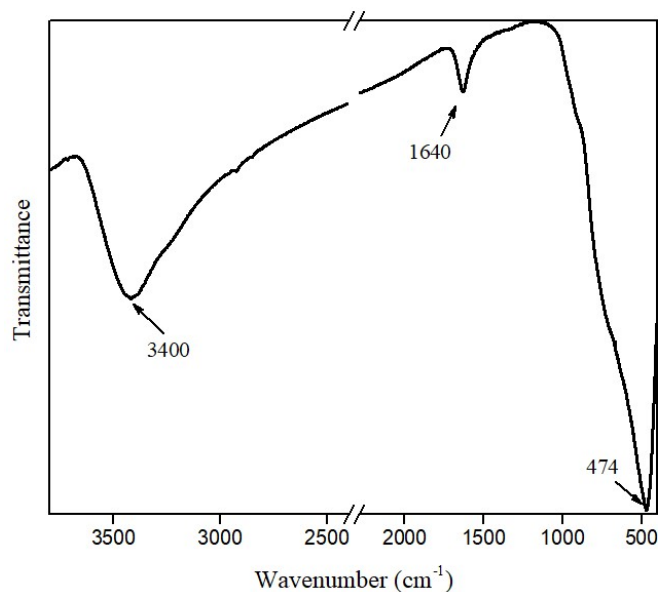
Từ Hình 3.1 nhận thấy mẫu TNTs nung ở nhiệt độ 400°C có phổ XRD gồm các pic $2\theta = 25,35^\circ$ và $48,08^\circ$ với khoảng cách d lần lượt là $3,52 [\text{\AA}]$ và $1,89 [\text{\AA}]$ là những pic đại diện cho pha anatase [45], [77], [112]. Như vậy, sau khi nung tới 400°C có sự hình thành các ống nano TiO_2 pha anatase.

Tuy nhiên, khi nâng nhiệt độ nung mẫu TNTs lên 1000°C , giản đồ XRD chỉ gồm các pic đặc trưng cho pha rutile ($2\theta = 27,44; 36,2; 39,31; 41,27; 44,12; 54,35; 56,78$ và $64,19^\circ$). Từ kết quả trên, cho thấy ống nano TiO_2 tồn tại dạng rutile hay anatase phụ thuộc vào nhiệt độ nung. Trong luận án này, nhiệt độ ở 400°C được chọn để nung cho tất cả các mẫu thí nghiệm.

b) Phổ hồng ngoại FTIR

Hình 3.2 là phổ IR của mẫu TNTs sau khi thủy nhiệt. Trên phổ hồng

ngoại của TNTs xuất hiện đỉnh ở số sóng 1640 cm^{-1} và dải hấp thụ có cường độ mạnh giữa số sóng $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết O-H của nước [65]. Đỉnh ở số sóng 474 cm^{-1} [9] được cho là đỉnh đặc trưng cho dao động của liên kết Ti-O của ống nano TiO_2 .



Hình 3.2. Phổ FTIR của sản phẩm ống nano TiO_2 sau khi thủy nhiệt.

c) Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitơ

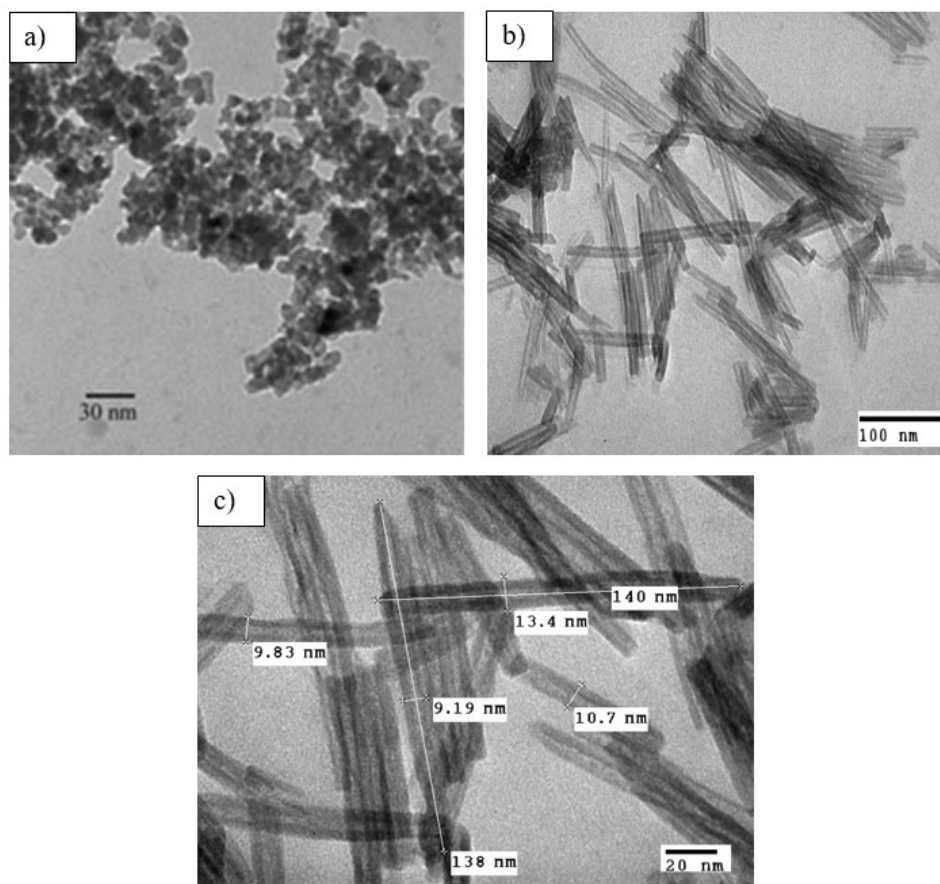
Diện tích bề mặt riêng của ống nano TiO_2 được đánh giá bằng phương pháp phân tích BET đường hấp phụ đẳng nhiệt khí N_2 ở $77,3\text{ K}$

Diện tích bề mặt riêng của bột trước khi thủy nhiệt, theo cung cấp của nhà sản xuất là $45\text{-}55\text{ m}^2/\text{g}$ [113].

Từ kết quả đo BET, diện tích bề mặt riêng của bột ống nano TiO_2 chế tạo được có diện tích bề mặt là $188\text{ m}^2/\text{g}$, kết quả này cũng nằm trong khoảng $100\text{-}450\text{ m}^2/\text{g}$ của các công bố trước đây [49] và lớn hơn nhiều so với vật liệu bột TiO_2 ban đầu là $45\text{-}55\text{ m}^2/\text{g}$. Như vậy, bột ống nano TiO_2 rất thích hợp để ứng dụng trong ngành công nghiệp sơn [49], [78].

d) Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Hình 3.3a là ảnh TEM của bột TiO_2 chưa biến tính, kích thước trung bình của hạt TiO_2 khoảng 30 nm .



Hình 3.3. Ảnh TEM của mẫu a) hạt nano TiO_2 trước khi thủy nhiệt, b) ống nano TiO_2 sau khi thủy nhiệt, c) kích thước của ống nano.

Hình 3.3b là ảnh TEM của bề mặt ống nano TiO_2 và Hình 3.3c cho biết kích thước đường kính, chiều dài của ống nano TiO_2 sau khi nung ở 400°C . Quan sát từ Hình 3.3b và c có thể thấy bột TiO_2 đã có cấu trúc ống hoàn chỉnh với kích thước đường kính đồng đều từ 10 nm đến 15 nm, chiều dài ống từ 100 nm đến 150 nm.

Từ những kết quả của các phương pháp phân tích XRD, BET, FTIR và TEM, có thể kết luận đã tổng hợp thành công ống nano TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt đi từ bột TiO_2 loại P25 Degussa.

Kết luận 1:

Từ những kết quả nghiên cứu về tổng hợp ống nano TiO_2 , có những kết luận sau: Với các kết quả thu được từ XRD, BET, FTIR và TEM có thể kết luận rằng ống nano TiO_2 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt từ loại bột P-25 Degussa ở 400°C . Ống nano TiO_2 thu được có đường kính từ 10-15 nm, chiều dài 100-150 nm, dạng rutile. Sản phẩm ống nano TiO_2 đã thu được có diện tích bề mặt riêng ($188\text{ m}^2/\text{g}$) lớn hơn nhiều so với TiO_2 nano ban đầu.

3.1.2 Biến tính APTS lên ống nano TiO_2 , khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất gắn

a) Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất gắn nhóm chức của APTS lên bề mặt ống nano TiO_2 .

Quá trình xét ảnh hưởng của các yếu tố đến hiệu suất gắn APTS lên bề mặt ống nano TiO_2 được tiến hành dựa vào phần mềm STATGRAPHICS Centurion XVII. Khối lượng 3 g ống nano TiO_2 là giá trị cố định áp dụng cho toàn bộ quá trình biến tính APTS. Tiến hành biến tính đối với 20 mẫu với %KL giữa [APTS]/[TNTs], nhiệt độ và thời gian như ở Bảng 2.7. Dựa vào sự hụt khối ($\Delta W(\%)$) và đường vi phân khối lượng thu được từ phép đo nhiệt trọng lượng (TGA-Perkin Elmer STA6000) của 20 mẫu, hiệu suất gắn của từng mẫu được tính theo công thức (3.1) sau:

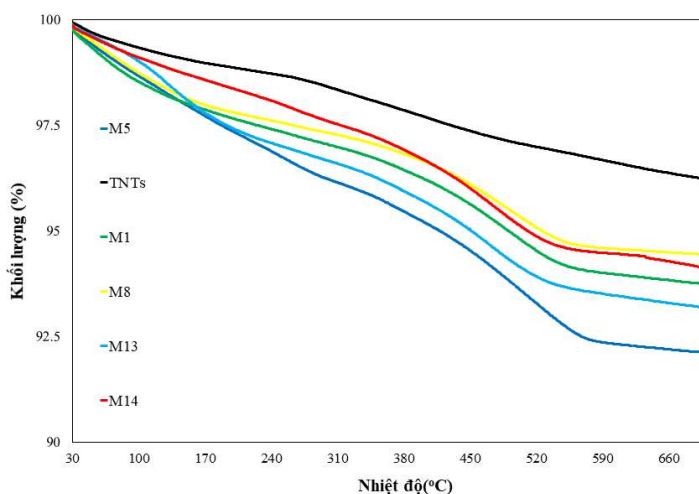
$$E_g(\%) = m_{tt}^{APTS-TNT} - m_{kt}^{APTS-TNTs} \quad (3.1)$$

Trong đó:

Eg: hiệu suất gắn của APTS lên trên bề mặt của ống nano TiO_2 (thông qua liên kết hóa học), tính bằng đơn vị %.

$m_{tt}^{APTS-TNTs}$: % khối lượng còn lại của mẫu APTS-TNTs ở nhiệt độ tương ứng với phương tiếp tuyến mà tại đó bắt đầu quá trình phân hủy liên kết giữa APTS và ống nano TiO_2 .

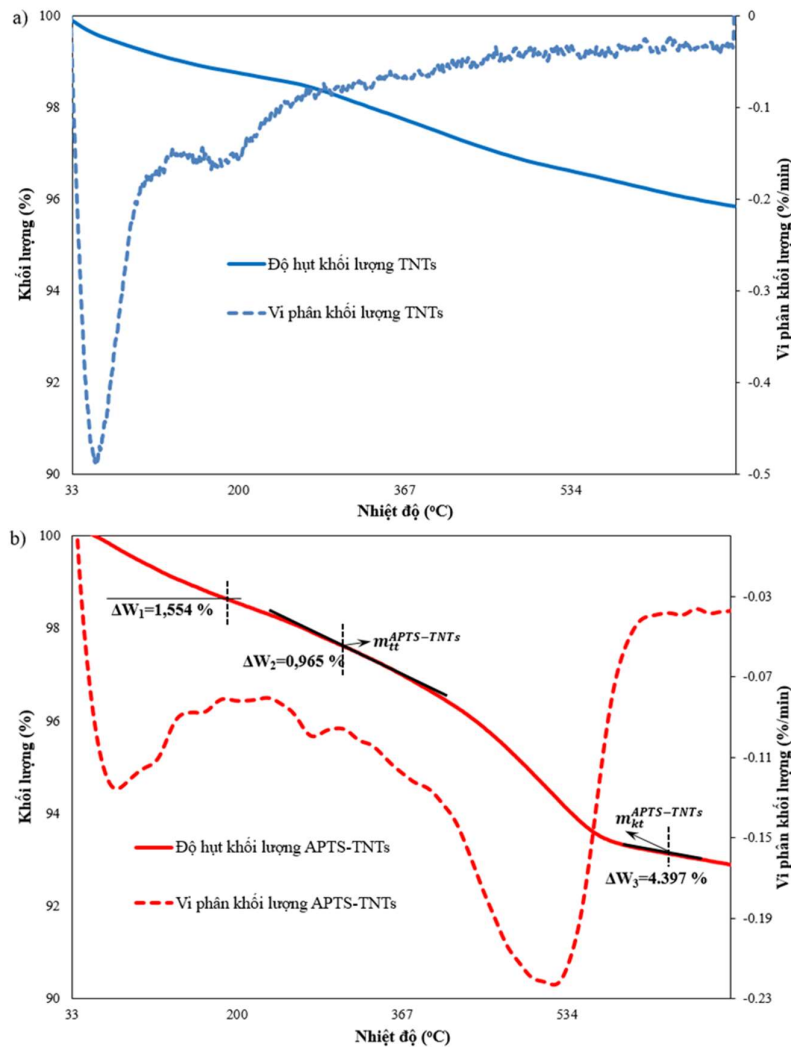
$m_{kt}^{APTS-TNTs}$: % khối lượng còn lại của mẫu APTS ở nhiệt độ kết thúc quá trình phân hủy liên kết giữa APTS và ống nano TiO_2 .



Hình 3.4. Giản đồ TGA của mẫu ống nano TiO_2 chưa biến tính và 5 mẫu APTS-TNTs (Mẫu theo số thứ tự 1, 5, 8, 13 và 14 trong Bảng 2.6)

Hình 3.4 biểu diễn đường hụt khối của 6 mẫu gồm mẫu TNTs và các mẫu APTS-TNTs theo số thứ tự lần lượt là 1, 5, 8, 13 và 14 trong Bảng 2.5 với khoảng nhiệt độ từ 30 đến 700 °C. Kết quả trên Hình 3.4 cho thấy sự mất khối lượng của 5 mẫu khác nhau và đều lớn hơn so với mẫu ống nano TiO_2 chưa biến tính.

Để tính toán được hiệu suất gắn, chúng tôi phân tích đường vi phân khối lượng và độ hụt khối của đại diện một mẫu CH_{14} ($[\text{APTS}]/[\text{TNTs}]=100\% \text{KL}$, 80 °C và 420 phút) ở Hình 3.5. Kết quả đường vi phân khối lượng của các mẫu còn lại được thể hiện trong Phụ lục 4.



Hình 3.5. Giảm đồ TGA và đường vi phân khối lượng của a) ống nano TiO_2 chưa biến tính và b) APTS-TNTs của mẫu 2.

Kết quả trên Hình 3.5. cho thấy sự mất khối lượng của các ống nano TiO_2 biến tính và chưa biến tính trong khoảng nhiệt độ 60-200 °C chủ yếu do mất nước hấp phụ trên bề mặt ống nano TiO_2 [19], [47], [92] . Giảm khối lượng của mẫu ống

nano TiO₂ chưa biến tính từ 30 đến 700 °C chủ yếu là sự mất nước hấp phụ (Hình 3.5a). Đối với mẫu CH₈ (APTS-TNTs), sự mất khối lượng diễn ra ở 3 giai đoạn thể hiện cụ thể ở Hình 3.5b. Ở giai đoạn đầu, sự mất khối lượng (ΔW_1) ở khoảng dưới 200 °C là 1,554 %KL, do sự mất nước hấp thụ [19], [26], [47], [63]. Tiếp tục nâng nhiệt, sự giảm khối lượng (ΔW_2) của mẫu CH₁₄ ở nhiệt độ từ 200 đến 300 °C là 0,965 %KL, có thể cho rằng lượng APTS hấp phụ vật lý trên bề mặt TNTs đã bay hơi thoát khỏi bề mặt do điểm sôi của APTS là 217 °C [114]. Ở giai đoạn cuối cùng, sự giảm khối lượng (ΔW_3) ở khoảng 320 cho đến 600 °C là 4,397 %KL, tương ứng với sự phân hủy của liên kết hóa học giữa APTS và ống nano TiO₂ xuất hiện ở khoảng 500 °C. Kết quả này tương tự với kết quả công bố của Dugas [115], cho rằng quá trình phân hủy liên kết hóa học giữa APTS và ống nano TiO₂ diễn ra trên 450 °C và liên kết C-Si bắt đầu bẻ gãy ở 450-510 °C.

Hiệu suất gắn của APTS lên trên bề mặt ống nano TiO₂ được tính theo công thức (3.1):

$$E_g(\%) = m_{tt}^{APTS-TNTs} - m_{kt}^{APTS-TNTs} = m_{320^\circ C}^{APTS-TNTs} - m_{650^\circ C}^{APTS-TNTs} \\ = 4,397 (\%KL)$$

Cách tính hiệu suất này được áp dụng cho cách tính hiệu suất của các mẫu thí nghiệm còn lại (Phụ lục 4). Kết quả tính hiệu suất của 20 mẫu được thể hiện ở Bảng 3.1.

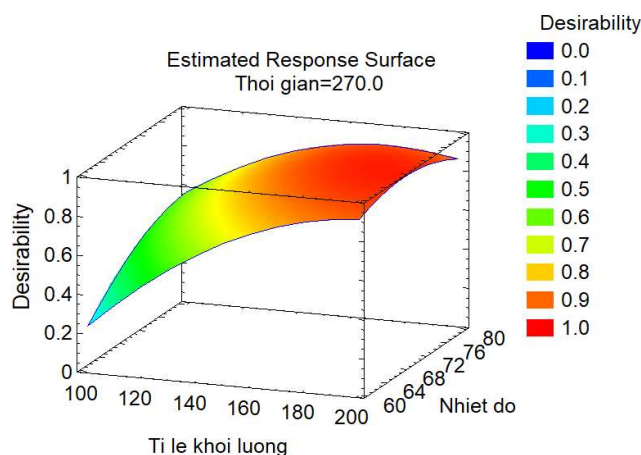
Bảng 3.1. Hiệu suất gắn của 20 mẫu với tỉ lệ %KL [APTS]/[TNTs], nhiệt độ và thời gian khác nhau.

STT		X ₁ (%KL)	X ₂ (°C)	X ₃ (phút)	E _g	STT		X ₁ (%KL)	X ₂ (°C)	X ₃ (phút)	E _g
2 ^k	1	+	+	+	5,029	2 ^k	11	0	-α	0	3,795
	2	-	+	+	4,397		12	0	+α	0	5,475
	3	+	-	+	5,687		13	0	0	-α	3,276
	4	-	-	+	3,670		14	0	0	+α	4,595
	5	+	+	-	4,351	n _o	15	0	0	0	5,228
	6	-	+	-	3,402		16	0	0	0	5,473
	7	+	-	-	4,661		17	0	0	0	5,332
	8	-	-	-	2,966		18	0	0	0	5,309
2 ^k	9	-α	0	0	2,860		19	0	0	0	5,329
	10	+α	0	0	5,230		20	0	0	0	5,279

Từ hiệu suất của 20 mẫu ở Bảng 3.1, sau khi tính toán và kiểm tra ý nghĩa của các hệ số b trong phương trình hồi quy, tiến hành kiểm tra sự tương thích của phương trình hồi quy với thực nghiệm. Kết quả thu được phương trình hồi quy hiệu suất gắn với $R^2 = 94,5\%$ như sau:

$$y = -20,584 + 0,101x_1 + 0,406x_2 + 0,014x_3 - 0,170x_1^2 + 0,002x_2^2 \quad (3.2)$$

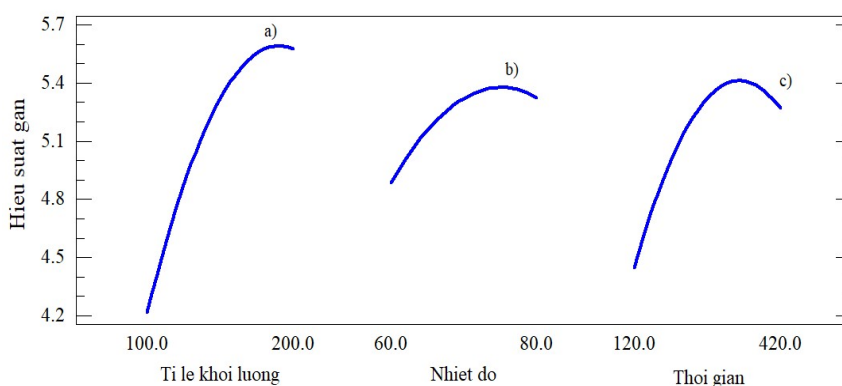
Và được mô phỏng đồ thị 3D thể hiện mối quan hệ giữa hiệu suất gắn với 3 yếu tố ảnh hưởng ở Hình 3.6.



Hình 3.6. Đồ thị 3D thể hiện mối quan hệ giữa hiệu suất gắn đến 3 yếu tố ảnh hưởng

Cách tính toán các hệ số và kiểm tra sự tương thích của phương trình hồi quy tại Phụ lục 6.1.

Ngoài ra, thiết lập được mối quan hệ giữa hiệu suất gắn đến từng yếu tố riêng lẻ trong phản ứng biến tính của APTS lên trên bề mặt ống nano TiO_2 , được thể hiện ở Hình 3.7.



Hình 3.7. Đồ thị thể hiện mối quan hệ tuyến tính giữa hiệu suất gắn (E_g) với a) tỉ lệ %KL [APTS/TNTs], b) nhiệt độ và c) thời gian.

Kết quả từ Hình 3.7a, hiệu suất gắn tăng khi tăng dần tỉ lệ % khối lượng giữa lượng chất liên diện APTS và lượng bột ống nano TiO_2 từ 100 đến 190 %KL. Khi tỉ lệ khối lượng giữa APTS và ống nano TiO_2 tăng lên, tốc độ phản ứng cũng tăng lên dần

đến tăng lượng liên kết biến tính Si-O-Ti. Tuy nhiên, khi tăng tiếp từ 190-200 %KL thì hiệu suất gắn lại có xu hướng giảm do xuất hiện phản ứng theo chiều ngược lại.

Từ đường cong thể hiện mối quan hệ giữa hiệu suất gắn đến nhiệt độ ở trong Hình 3.7b, nhận thấy rằng hiệu suất gắn E_g tăng trong vùng nhiệt độ từ 60-70 °C, nhưng sau đó E_g lại giảm xuống ở vùng nhiệt độ tiếp theo 70-80 °C trong khi hai biến còn lại cố định. Đó chính là ảnh hưởng lớn của nhiệt độ đến tốc độ thủy phân của alkoxysilane [12], [25].

Hiệu suất gắn đạt cao nhất ở thời gian phản ứng là 337 phút thể hiện ở Hình 3.7c. Tuy nhiên, hiệu suất gắn lại giảm tương đối nhẹ sau 337 phút là do sau thời gian này lượng APTS đã bay hơi một phần nên phản ứng đi theo chiều ngược lại (phản ứng thuận nghịch) [68].

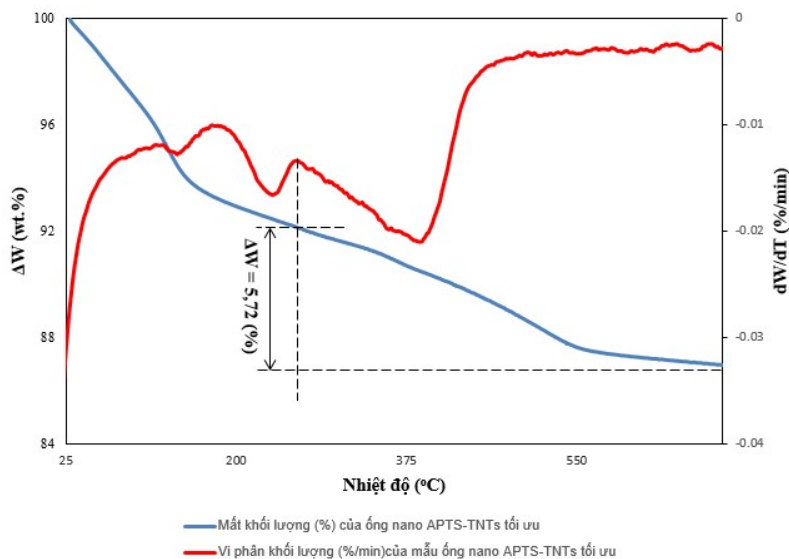
Chương trình Excel-Solver được sử dụng để tìm nghiệm tối ưu của hàm mục tiêu hiệu suất gắn, tức là tìm giá trị của x_1 , x_2 , x_3 để y_1 đạt cực đại ($y_{\max}$) với miền ràng buộc: $-1,682 \leq x_1$; x_2 ; $x_3 \leq 1,682$

Kết quả: $y_{\max} = 5,685$ (%); $x_1^{\text{opt}} = 0,80$; $x_2^{\text{opt}} = 0$; $x_3^{\text{opt}} = 0,447$.

Chuyển sang biến thực qua công thức: $x_j = (Z_j - Z_0)/\lambda_j$

$Z_1 = 190$ %KL; $Z_2 = 70$ °C; $Z_3 = 337$ phút.

Từ điều kiện tối ưu tìm được tiến hành thí nghiệm kiểm chứng quá trình biến tính từ ống nano TiO_2 với điều kiện: tỉ lệ khối lượng 190 %KL, nhiệt độ 70 °C; thời gian 337 phút và dung môi toluene.



Hình 3.8. Giảm đồ TGA và đường vi phân khối lượng của mẫu ống nano TiO_2 biến tính ở điều kiện tối ưu gồm 190 %KL [APTS/TNTs], 70 °C và 337 phút.

Tiến hành đo TGA với các điều kiện tối ưu và tính toán được hiệu suất gắn đạt 5,72 %KL thể hiện ở Hình 3.8. Kết quả này xấp xỉ với kết quả tính toán lý thuyết.

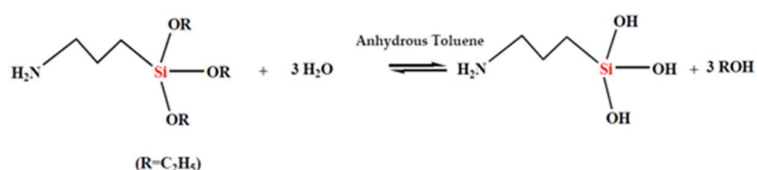
Điều này chứng tỏ phương pháp qui hoạch thực nghiệm đã giúp tìm được điều kiện tối ưu để biến tính ống nano TiO_2 cho hiệu suất cao gần đúng với lý thuyết.

b) Phổ hồng ngoại IR

Gordon E. Brown và cộng sự [16] đã công nhận sự có mặt của nhóm OH lên trên bề mặt ống nano TiO_2 . Chính các nhóm -O-H trên bề mặt ống nano TiO_2 tham gia phản ứng biến tính với nhóm -O-R của APTS theo cơ chế phản ứng hai giai đoạn, đã được Zhao cùng cộng sự công bố vào năm 2012 [64].

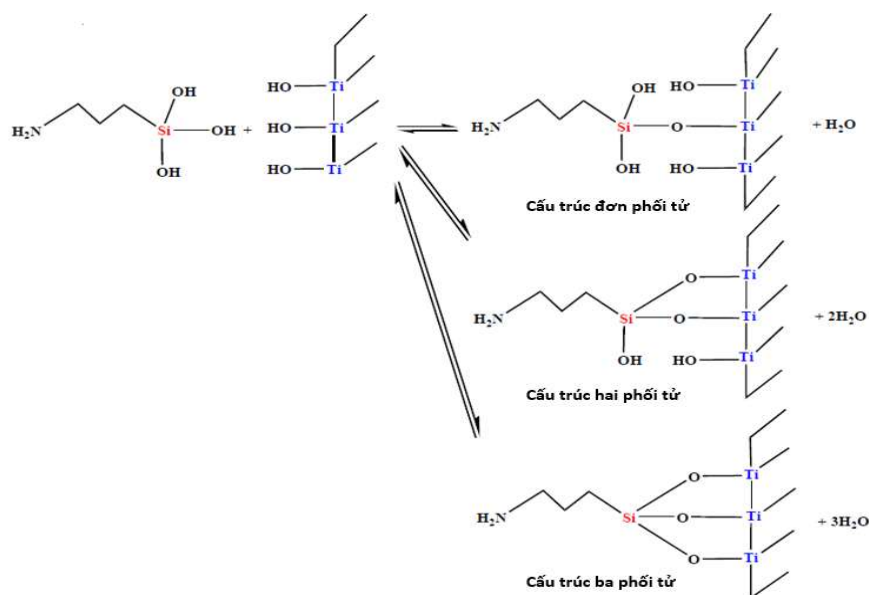
Quá trình biến tính với mục đích gắn APTS lên trên bề mặt ống TiO_2 gồm nhiều giai đoạn trung gian. Tuy nhiên, có thể rút gọn theo 2 giai đoạn chính:

Giai đoạn 1: APTS silane được chuyển thành dạng silanol hoạt động nhờ phản ứng thủy phân [12], [25], [27] (Hình 3.9).



Hình 3.9. Giai đoạn hình thành nhóm silanol trong môi trường toluene.

Giai đoạn 2: Nhóm silanol phản ứng trực tiếp với nhóm hydroxyl trên bề mặt TiO_2 [27], [115], [116] (Hình 3.10).

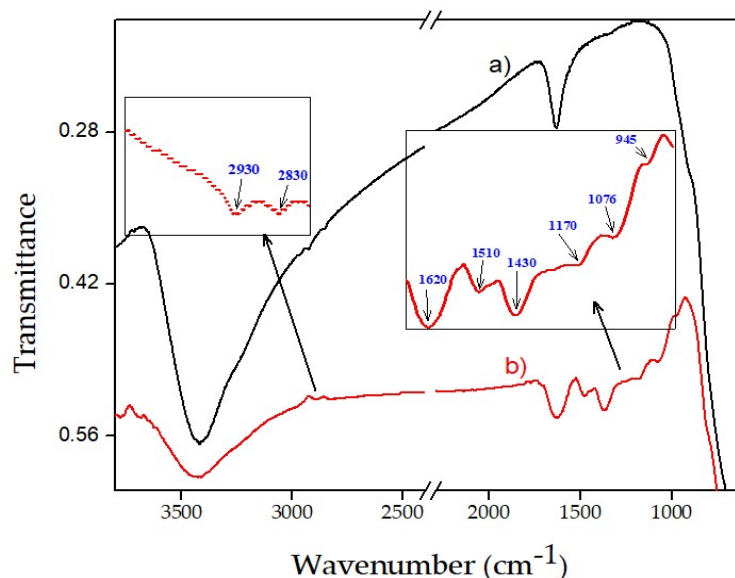


Hình 3.10. Giai đoạn hình thành nhóm Si-O-Ti của phản ứng ống nano TiO_2 với APTS

Giai đoạn đầu xảy ra quá trình thủy phân trong môi trường toluene [117], [118], [119] và phản ứng ngưng tụ xuất hiện để tạo thành các silanol. Trong phản ứng thủy phân này, các nhóm alkoxit (-OC₂H₅) được thay thế bằng nhóm (-OH) tạo thành các nhóm silanol hoạt tính. Sản phẩm phụ của phản ứng này tạo ra là các ancol (C₂H₅OH) và nước. Ở giai đoạn sau, silanol hoạt tính kết hợp với các nhóm

hydroxyl (-OH) của ống nano TiO_2 tạo thành liên kết cộng hóa trị (Si-O-Ti). Có ba loại sản phẩm thu được, bao gồm sản phẩm có cấu trúc đơn phối tử, hai phối tử và ba phối tử với liên kết Si-O-Ti làm trung tâm.

Sự thay đổi cấu trúc của APTS-TNTs sau quá trình tổng hợp được nghiên cứu thông qua đo phổ IR. Sự hình thành các liên kết Ti-O-Si, O-Si, Si-O-C trên bề mặt ống TNTs được chứng minh qua các đỉnh xuất hiện trong Hình 3.11.



Hình 3.11. Phổ IR của các ống nano TiO_2 loại a) không biến tính, b) có biến tính bằng APTS (APTS-TNTs)

Vùng đỉnh có cường độ rộng và mạnh ở số sóng 3400-3200 cm^{-1} và ở đỉnh có cường độ thấp ở số sóng 1640 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết O-H trên bề mặt ống nano TiO_2 và APTS-TNTs [120].

Bảng 3.2. Bảng tóm tắt các đỉnh đặc trưng của các nhóm liên kết trên bề mặt ống APTS-TNTs.

STT	Số sóng (cm^{-1})	Loại dao động
1	945	Dao động hóa trị của liên kết Ti-O-Si
2	1076	Dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết Si-O
3	1430, 1510	Dao động hóa trị của liên kết Si-O-C
4	1620	Dao động biến dạng của liên kết N-H của amin bậc 1 (NH_2)
5	1170	Dao động hóa trị của liên kết C-N
6	2830	Dao động hóa trị đối xứng của liên kết C-H của nhóm ankan
7	2930	Dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết C-H của nhóm ankan

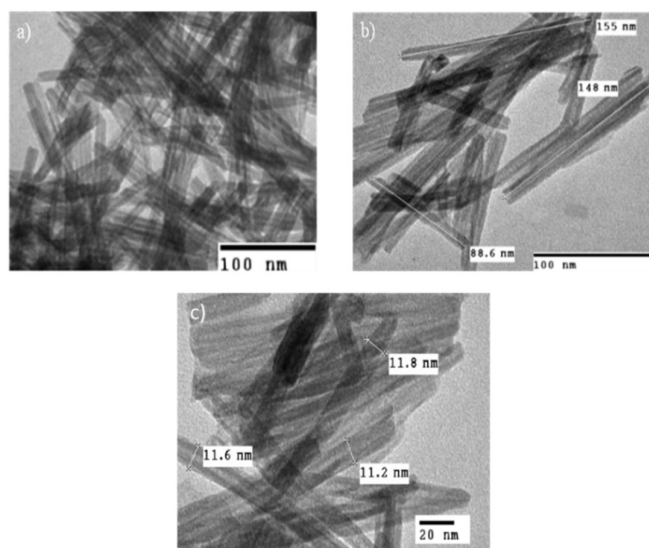
Bảng 3.2 là bảng tóm tắt các đỉnh thể hiện đặc trưng liên kết của các nhóm APTS lên ống nano TiO_2 của phổ IR của APTS-TNTs (Hình 3.11b), trong khi đó

phổ IR của các ống nano TiO_2 không có các đỉnh đặc trưng này. Hai đỉnh số sóng 2930 cm^{-1} , 2830 cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng, đối xứng của liên kết C-H trong nhóm CH_2 , CH_3 của APTS. Còn đỉnh ở số sóng 1620 cm^{-1} lại đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết N-H của nhóm NH_2 của APTS và đỉnh số sóng 1170 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-N của nhóm $\text{CH}_2\text{-NH}_2$ của APTS [121]. Bên cạnh đó, hai đỉnh khác gồm số sóng 1430 cm^{-1} và số sóng 1510 cm^{-1} lại thể hiện đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết Si-O-C của APTS [12], [47]. Và được làm rõ thêm bằng đỉnh ở số sóng 1076 cm^{-1} là đỉnh đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết Si-O trong nhóm silanol [122]. Liên kết Ti-O-Si là liên kết hóa trị giữa APTS lên trên bề mặt ống nano TiO_2 được thể hiện đỉnh ở số sóng 945 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết Ti-O-Si [41], [123], [124].

c) Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Vi cấu trúc của bột ống nano APTS-TNTs sau biến tính được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền qua.

Hình 3.12a là ảnh TEM tổng thể của bề mặt ống nano TiO_2 đã biến tính và Hình 3.12b, c cho biết kích thước đường kính, chiều dài của ống nano APTS-TNTs. Quan sát từ Hình 3.12 có thể thấy bột APTS-TNTs vẫn giữ cấu trúc ống hoàn chỉnh sau khi tiến hành biến tính với kích thước đường kính đồng đều và có giá trị nằm trong giới hạn đường kính từ 10 nm đến 15 nm, chiều dài ống từ 80 nm đến 150 nm của ống nano TiO_2 ban đầu.



Hình 3.12. Ảnh TEM của ống nano TiO_2 sau khi biến tính a) hình tổng thể, b) đo chiều dài ống và c) đo đường kính ống.

Kết luận 2:

Từ những kết quả nghiên cứu về biến tính ống nano TiO_2 , có những kết luận sau:

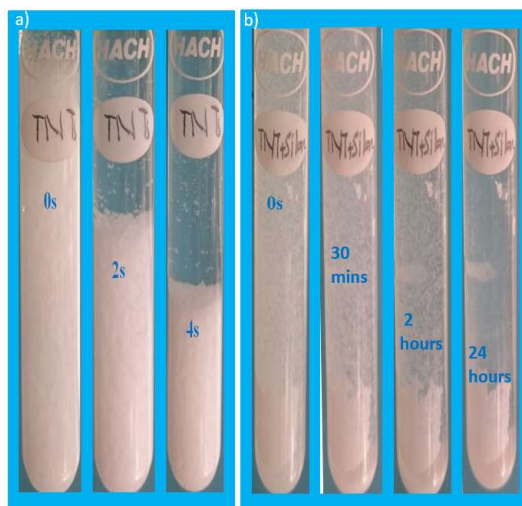
- Kết quả cho thấy mối quan hệ giữa các yếu tố gồm [APTS/TNTs], nhiệt độ và thời gian đến hiệu suất gắn. Đã biến tính thành công gắn APTS lên trên bề mặt ống nano TiO_2 với điều kiện tối ưu gồm 190 %KL [APTS/TNTs], 70°C và 337 phút.

- Qua quá trình biến tính, ống nano APTS-TNTs vẫn giữ cấu trúc ống: kích thước đường kính nằm trong khoảng từ 10 nm đến 15 nm, chiều dài ống từ 80 nm đến 150 nm.

3.1.3 Khảo sát quá trình phân tán APTS- TiO_2 trong nhựa epoxy

a) Phân tán trong dung môi

Sử dụng toluene làm dung môi phân tán vì nó là dung môi kém phân cực tương tự như sơn epoxy nhưng lại trong suốt và độ nhớt bé hơn epoxy rất nhiều nên có thể quan sát, so sánh rõ tốc độ kết tụ khác nhau của các ống này [25]. Kết quả của việc khảo sát sự phân tán, so sánh tốc độ lắng của các ống nano TiO_2 và ống APTS-TNTs được thể hiện ở Hình 3.13.



Hình 3.13. Thời gian lắng của a) các ống nano TiO_2 , b) các ống nano APTS-TNTs trong toluene

Kết quả từ Hình 3.13a nhận thấy được TNTs tốc độ kết tụ và lắng nhanh hơn rất nhiều so với APTS-TNTs. Do các ống nano TiO_2 có trọng lượng rất thấp, diện tích bề mặt và sức căng bề mặt rất lớn nên có xu hướng kết tụ lại vào nhau [76] nên nhanh chóng lắng xuống đáy sau 4 giây. Trong khi đó, các ống nano APTS-TNTs được gắn vào các nhóm chức APTS có khả năng đẩy các hạt xa nhau theo cơ chế đẩy entropy khi chúng có xu hướng tiến lại gần nhau để giảm năng lượng bề mặt

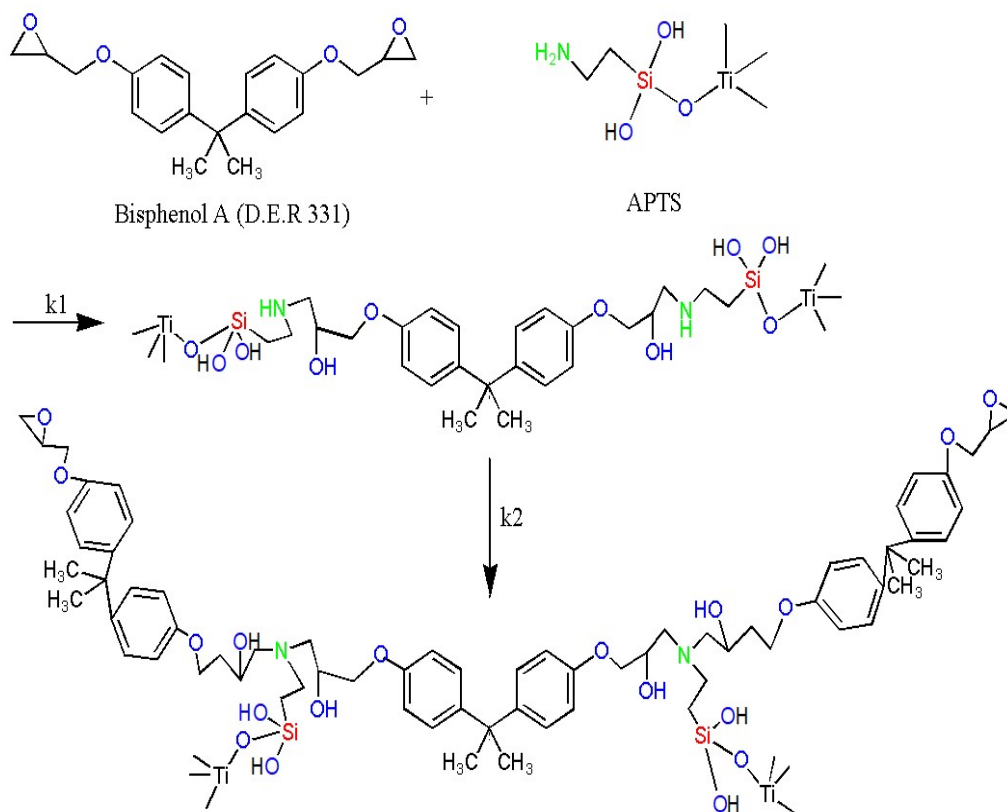
riêng, nên duy trì trạng thái chuyển động brown một thời gian mới kết tụ, lắng xuống sau 24 giờ như Hình 3.13b. Điều này chứng tỏ rằng, các ống nano APTS-TNTs phân tán trong dung môi không phân cực tốt hơn các ống TiO_2 chưa biến tính và có thể dự đoán các ống nano APTS-TNTs dễ phân tán đồng đều trong mạng lưới epoxy hơn so các ống nano TiO_2 .

b) Phân tán trong nhựa epoxy

• **Phản ứng đóng rắn**

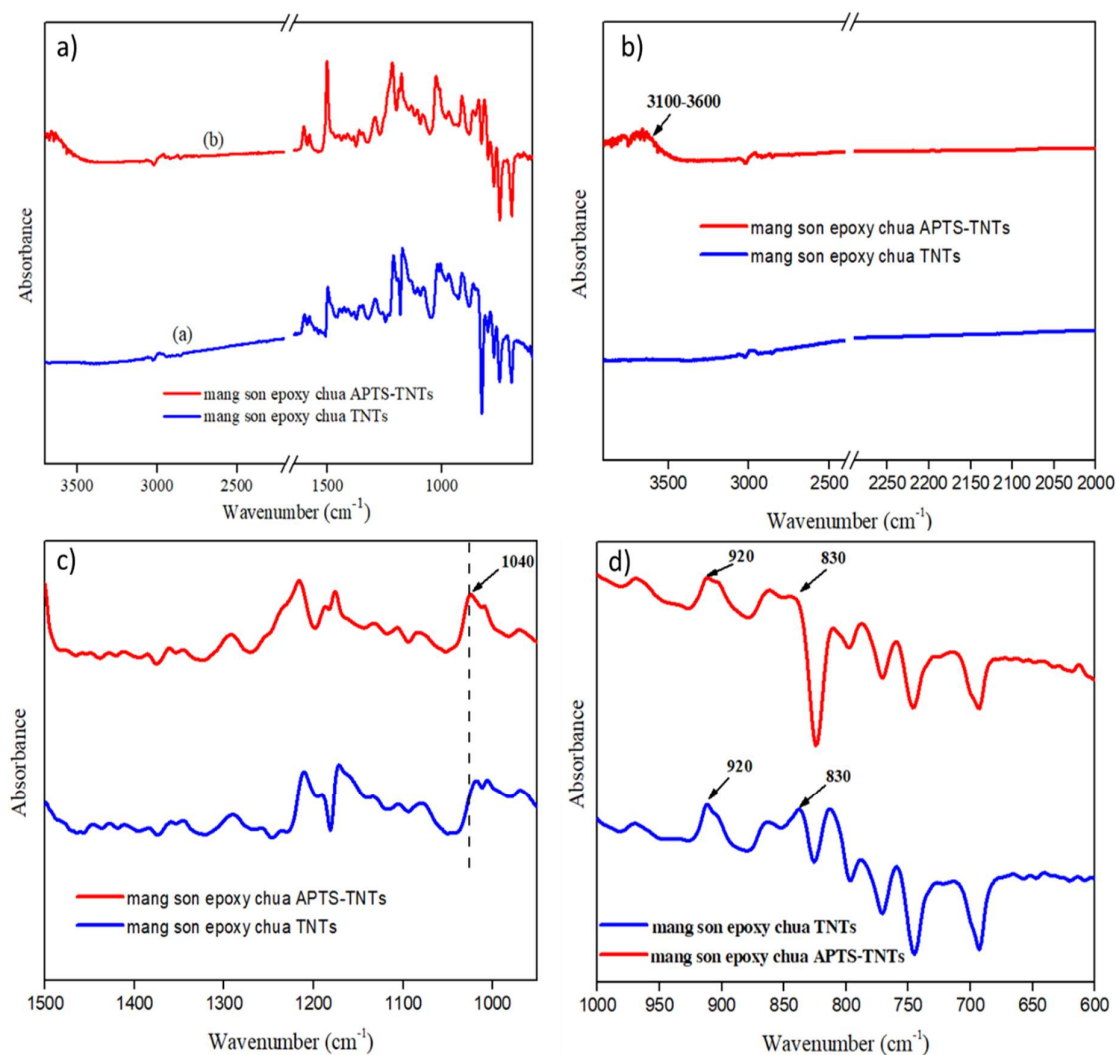
Trong quá trình phân tán bột ống nano APTS-TNTs vào trong sơn epoxy đã xảy ra phản ứng đóng rắn amin xảy ra giữa nhóm chức $-\text{NH}_2$ của các ống nano APTS-TNTs và các nhóm epoxy ($-\text{CO}-$) của epoxy D.E.R 331. Những phân tử hydro thuộc nhóm $-\text{NH}_2$ của APTS-TNTs phản ứng mở vòng với các đơn vị vòng oxirane của sơn epoxy. Lúc này phân tử hydro này kết hợp với phân tử oxy trong nhóm oxirane tạo thành liên kết $-\text{OH}$. Kết quả hình thành liên kết $-\text{C}-\text{N}-$ của nhóm amin bậc 2, 3 trong mạch APTS-TNTs/ epoxy, thể hiện qua sơ đồ phản ứng ở Hình 3.14.

Trong đó k_1 , k_2 lần lượt là các hằng số động học không xúc tác của phản ứng gắn amin bậc 1, amin bậc 2.



Hình 3.14. Sơ đồ phản ứng đóng rắn giữa nhóm chức $-\text{NH}_2$ của các ống nano APTS-TNTs và các nhóm epoxy ($-\text{CO}-$) của epoxy D.E.R 331.

Để chứng minh vai trò đóng rắn của nhóm amin bậc 1 gắn trên bề mặt của APTS-TNTs, sử dụng đo phổ IR của mẫu sơn epoxy chứa APTS-TNTs và mẫu màng sơn epoxy chứa ống nano TiO_2 . Trong thí nghiệm này, hàm lượng của hai bột TiO_2 so với epoxy là 10 %KL và lúc này không dùng chất đóng rắn D.E.H. 24 trong các mẫu. Kết quả phổ IR của hai mẫu thể hiện ở Hình 3.15.



Hình 3.15. Phổ IR của a) hai hệ màng sơn epoxy chứa TNTs, màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs; b) kết quả phổ IR của hai hệ màng sơn với số sóng từ 2000-4000 cm^{-1} ; c) kết quả phổ IR của hai hệ màng sơn với số sóng từ 900-1500 cm^{-1} và d) kết quả phổ IR của hai hệ màng sơn với số sóng từ 600-1000 cm^{-1} .

Kết quả từ Hình 3.15 nhận thấy hai mẫu sơn đều có các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho cả ống TiO_2 và cả epoxy. Các đỉnh hấp thụ ở số sóng 830 cm^{-1} và 920 cm^{-1} được đặc trưng cho các dao động hóa trị của các liên kết C-O-C, C-O, và C-O-C của nhóm oxirane thuộc epoxy và nhóm ete [65], [116], [125]. Đối với mẫu

sơn APTS-TNTs/epoxy, cường độ đỉnh của dao động hóa trị của các liên kết trên (ở số sóng 830 và 920 cm^{-1}) giảm hơn so với các đỉnh tương ứng của mẫu sơn ống nano TiO_2 /epoxy, điều này chứng tỏ có sự mở vòng của nhóm epoxy [114], thể hiện ở Hình 3.15d. Ngoài ra, sự xuất hiện của đỉnh dao động hóa trị liên kết O-H có cường độ mạnh và rộng ở vùng số sóng 3300-3600 cm^{-1} (Hình 3.15b), chứng minh sự hình thành mới của nhóm -OH trong sơn epoxy sau phản ứng đóng rắn. Một đỉnh mới nữa ở số sóng 1040 cm^{-1} (Hình 3.15c), đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-N- của nhóm amin bậc 2, 3 trong mạch APTS-TNTs/ epoxy [125], [126], [127]. Từ đây, có thể kết luận rằng nhóm liên kết C-O-C của vòng oxirane trong epoxy D.E.R 331 đã chuyển một phần sang dạng epoxy amin, hay nói cách khác APTS-TNTs đóng vai trò là chất đóng rắn cho sơn epoxy [126].

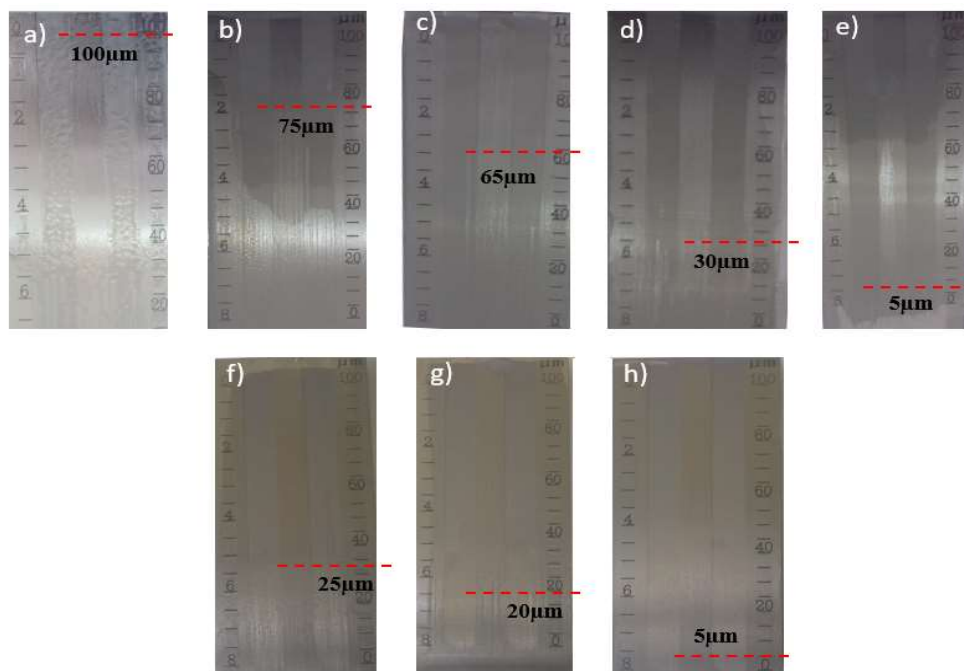
• ***Phân tán trong nhựa***

Khuấy siêu âm là phương pháp hiệu quả để phân tán hạt nano ống TiO_2 hoặc APTS-TNTs vào nhựa epoxy.

Cố định biên độ 40 %, tần số 200 MHz khuấy siêu âm, tỷ lệ bột ống nano TiO_2 với epoxy và bột APTS-TNTs với epoxy đều là 5 %KL. Dựa vào thiết bị đo độ mịn màng sơn để xác định thời gian khuấy siêu âm phù hợp cho từng mẫu. Điều kiện phân tán tối ưu dựa vào kết quả đo độ mịn màng sơn và đạt chuẩn là khoảng 5 μm . Kết quả thu được ở Bảng 3.3 và Hình 3.16, nhận thấy APTS-TNTs được phân tán trong mạng lưới epoxy sau 25 phút đạt độ mịn là 5 μm trong khi đó ống nano TiO_2 lại mất 35 phút.

Bảng 3.3. Giá trị độ mịn màng sơn của hệ sơn epoxy ống nano TiO_2 và hệ sơn epoxy ống nano APTS-TNTs sau một thời gian phân tán bằng máy siêu âm phá mẫu

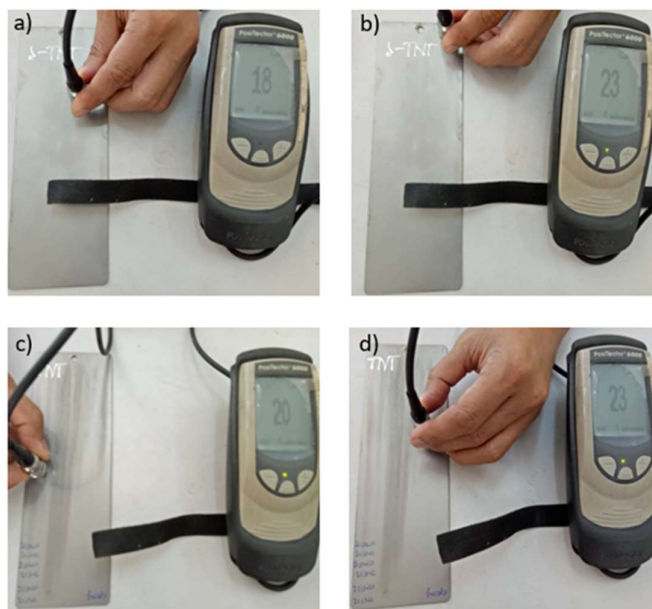
STT	Thời gian (phút)	Độ mịn màng sơn (μm)	
		Màng sơn epoxy ống nano TiO_2	Màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs
1	10	100	25
2	15	75	20
3	25	65	5
4	30	25	
5	35	5	



Hình 3.16. Ảnh thể hiện kết quả độ mịn màng sơn của hệ sơn epoxy ống nano TiO_2 với thời gian phân tán a) 10 phút, b) 15 phút, c) 25 phút, d) 30 phút, e) 35 phút và hệ sơn epoxy ống nano APTS-TNTs với thời gian phân tán f) 10 phút, g) 15 phút, h) 25 phút

3.1.4 Tính chất cơ lý của màng sơn

Độ dày màng sơn của mẫu màng sơn epoxy chứa TNTs và màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs đều đạt giá trị $20 \pm 2 \mu\text{m}$ trên mẫu như Hình 3.17.



Hình 3.17. Độ dày màng sơn của a,b) mẫu màng sơn epoxy chứa TNTs, c,d) mẫu màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs.

Các mẫu sơn gồm mẫu màng sơn epoxy chứa TNTs và màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs sau khi hoàn thành công đoạn phun sơn thể hiện ở Hình 3.18.



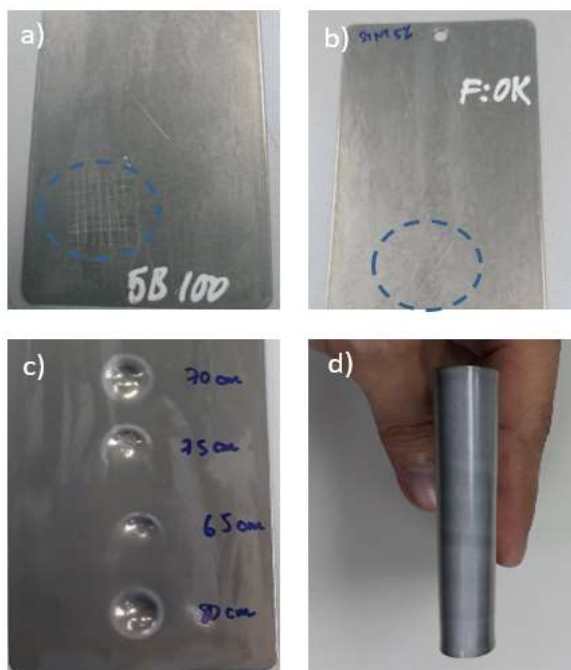
Hình 3.18. Mẫu màng sơn a) hệ sơn epoxy ống nano TiO_2 , b) hệ sơn epoxy ống nano APTS-TNTs.

Các mẫu sơn thí nghiệm đều được sử dụng chất đóng rắn D.E.H 24. Các tính chất cơ lý của các lớp màng sơn epoxy chứa TiO_2 chưa biến tính hay ống nano APTS-TNTs biến tính gồm độ bền uốn, độ cứng, độ bám dính và độ bền va đập theo tiêu chuẩn của Hiệp hội Vật liệu và Thử nghiệm Hoa Kỳ (ASTM). Các kết quả đo các tính chất cơ lý của 09 mẫu gồm mẫu màng sơn epoxy, màng ống nano TiO_2 (1, 3, 5 và 7 %KL)/epoxy và màng ống nano APTS-TNTs/epoxy (1, 3, 5 và 7 %KL) được tóm tắt trong Bảng 3.4.

Bảng 3.4. Tổng hợp các tính chất cơ lý của 09 mẫu màng sơn.

Mẫu	Độ bền uốn (Φ trục uốn, mm)	Độ cứng (N)	Độ bám dính (6 mức)	Độ bền va đập (cm)
Epoxy trắng	20	5B	5B	15
Epoxy chứa 1 %KL TiO_2	10	2B	5B	40
Epoxy chứa 1 %KL APTS-TNTs	10	2B	5B	40
Epoxy chứa 3 %KL TiO_2	10	H	5B	40
Epoxy chứa 3 %KL APTS- TiO_2	10	F	5B	50
Epoxy chứa 5 %KL TiO_2	10	H	5B	55
Epoxy chứa 5 %KL APTS-TNTs	10	F	5B	75
Epoxy chứa 7 %KL TiO_2	10	H	5B	75
Epoxy chứa 7 %KL APTS-TNTs	10	H	5B	75

Trước tiên, thử nghiệm độ bám dính cho tất cả 09 mẫu bằng thiết bị đo độ bám dính BEVS2202. Kết quả cho thấy tất cả các mẫu đều có vết cắt hoàn toàn nhẵn, không có các mảnh bong ra sau khi giật mạnh băng dán, điển hình khu vực bề mặt cắt như Hình 3.19a. Như vậy, dựa vào tiêu chuẩn ATSM D3359-97 (Bảng 2.1.) độ bám dính của 09 mẫu đều được đánh giá mức 5B. Điều này chứng tỏ độ bám dính của các mẫu đều tốt, phù hợp với tiêu chuẩn bám dính của màng sơn [63].



Hình 3.19. Ảnh các mẫu sơn sau khi tiến hành đo a) độ bám dính, b) độ cứng, c) độ bền va đập và độ bền uốn.

Kết quả từ Bảng 3.4 cho thấy mẫu sơn epoxy trắng (chỉ gồm epoxy và chất đóng rắn) có độ cứng thấp nhất (5B). Khi thêm 1 %KL bột ống nano TiO_2 hay APTS-TNTs, độ cứng tăng lên 2B, điều này có thể là do thêm lượng bột TiO_2 làm tăng độ cứng của màng sơn so với không thêm. Tuy nhiên, khi tăng lên 3 %KL thì độ cứng của màng sơn cũng tăng lên nhưng lúc này lại có sự khác nhau giữa loại ống nano TiO_2 (mức H) và ống nano APTS-TNTs (mức F, thấp hơn so với H trong thang đo độ cứng). Khi tiếp tục tăng lên 5 %KL, độ cứng màng sơn không tăng nữa, bằng với mức 3 %KL đối với cả hai loại mẫu sơn. Kết quả như thế này có thể là do bề mặt của các ống nano TiO_2 được bao bọc bởi lớp APTS như một lớp đệm bọc xung quanh làm giảm độ cứng ban đầu của ống nano TiO_2 và sự khác nhau không đáng kể. Nhưng khi tăng lên 7 %KL, độ cứng màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs tăng lên (mức H) và bằng màng sơn epoxy chứa TNTs. Do hiệu suất gắn của APTS lên bề mặt của ống nano TiO_2 rất thấp và một khi lượng bột TiO_2 của cả hai loại cho

vào epoxy càng tăng thì lúc này lớp APTS bao bọc bề mặt TiO_2 có tăng nhưng không lớn dẫn đến ảnh hưởng không đáng kể đến độ cứng của màng sơn.

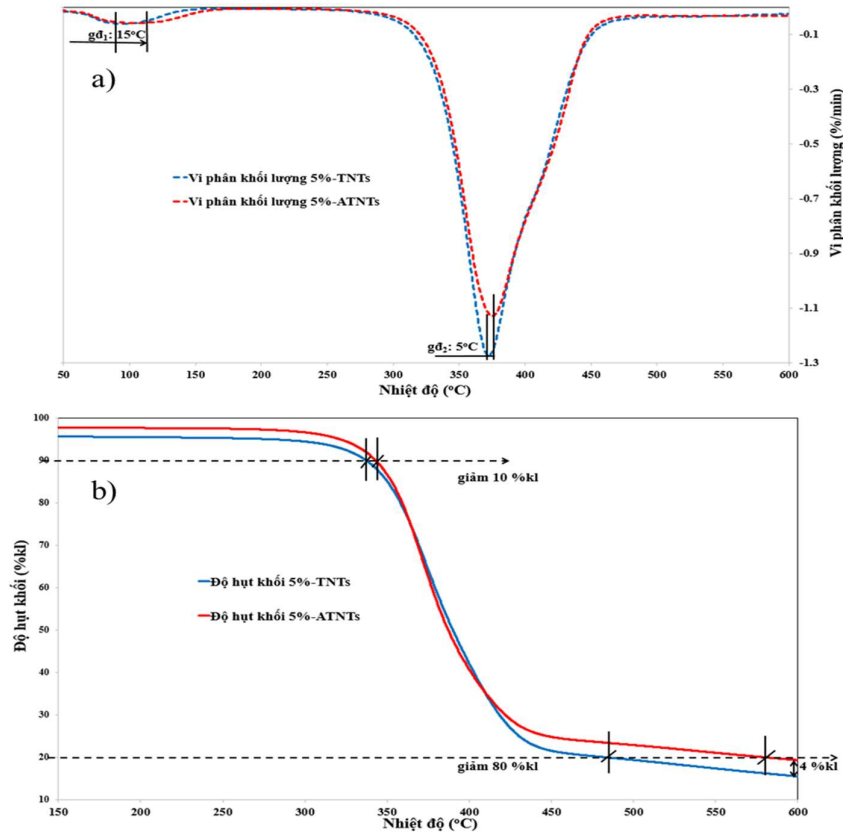
Thiết bị đo độ bền uốn có các thanh mandrel có đường kính lần lượt 10, 20, 25 và 32 mm. Các thanh mandrel có đường kính lần lượt 32, 25 mm được thử trên mẫu sơn epoxy trắng và kết quả màng sơn không đứt, nứt trên bề mặt. Nhưng đến thanh 20 mm, màng sơn epoxy bắt đầu rạn nứt trên bề mặt. Đối với 8 mẫu sử dụng bột TiO_2 còn lại, thanh mandrel 10 mm không rạn nứt hay thay đổi gì đến bề mặt [20]. Điều này có thể giải thích như sau: Trong màng sơn epoxy trắng, do các cấu trúc mạch đại phân tử không gian được hình thành là không điều hòa, kết bó không chặt chẽ nên giữa các cấu trúc thường tồn tại những điểm cấu trúc rỗng (khuyết tật). Ở những điểm kết bó rỗng này, các đoạn mạch phân tử có độ linh động lớn và lực tác dụng tương hỗ giữa các phân tử rất nhỏ. Dưới tác dụng lực cơ học, chẳng hạn như lực kéo uốn thì ứng suất xuất hiện trong khối polyme không đồng đều nên polyme sẽ bị phá hủy [128]. Mặt khác, khi phân tán lượng bột ống nano TiO_2 vào nhựa nền epoxy bằng phương pháp đồng nhất siêu âm phá mẫu thì các kết tụ trong bột ống nano này bị phá vỡ và các lớp ống nano có khuynh hướng tách ra khỏi nhau tạo điều kiện cho các ống nano đơn chèn vào giữa các mạch đại phân tử epoxy, độ bền liên kết giữa mạch đại phân tử epoxy với các ống nano TiO_2 tăng lên. Do vậy, khi có lực uốn tác dụng lên mẫu màng sơn ống nano TiO_2 thì ứng suất sẽ được truyền bớt từ nhựa epoxy sang các ống nano TiO_2 . Kết quả là độ bền uốn của 8 mẫu màng sơn tăng lên. Ngoài ra, ống nano TiO_2 còn có tác dụng lấp đầy các khuyết tật trong khối vật liệu, ngăn chặn sự phá hủy của các tinh thể trên bề mặt epoxy bởi lực tác dụng từ bên ngoài và ngăn ngừa sự lớn lên của các vết nứt tế vi tồn tại bên trong epoxy ra bề mặt nên độ bền uốn của màng sơn tăng lên [122].

Độ bền va đập (ASTM D2794) được xác định dựa vào sự xuất hiện vết nứt, bóc tách khi thả bi sắt 1kg từ độ cao xác định. Độ cao của bi sắt càng lớn thì khả năng chịu va đập của màng càng cao. Dựa vào Bảng 3.5, nhận thấy rằng khi thêm bột TiO_2 vào trong epoxy thì độ bền va đập tăng lên so với mẫu sơn epoxy trắng và tăng dần theo hàm lượng bột TiO_2 thêm vào [76]. Màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs có độ bền va đập tốt hơn so với màng sơn epoxy chứa ống nano TiO_2 . Sự thay đổi tích cực này có thể là do sự tương hợp cao giữa mạng lưới epoxy và APTS-TNTs, kết quả làm tăng mật độ liên kết ngang của mạng lưới. Chính vì vậy, khi chịu tác dụng một lực va đập từ bi sắt, thì ứng suất sẽ lan truyền từ nhựa epoxy sang các ống nano APTS-TNTs một cách liên tục làm giảm lực tác động điểm lên màng sơn, dẫn đến độ bền va đập của màng sơn ống nano APTS-TNTs cao hơn so với màng sơn nano APTS-TNTs.

3.1.5 Tính chất nhiệt của màng sơn

a) Phân tích nhiệt TGA

Phân tích TGA được tiến hành để nghiên cứu ảnh hưởng của các ống nano APTS-TNTs tới sự ổn định nhiệt của màng sơn epoxy. Quá trình phân hủy nhiệt của màng sơn epoxy xảy ra chủ yếu trong khoảng nhiệt độ từ 30 đến 600 °C, trải qua 2 giai đoạn phân hủy chính. Giai đoạn đầu là sự sụt khối xảy ra do sự bay hơi của nước khoảng dưới 150 °C. Nhiệt độ từ 300 đến 450 °C là khoảng nhiệt độ xảy ra sự giảm khối lượng giai đoạn thứ hai, chủ yếu là khử nước của nhóm hydroxyl, phân hủy nhóm bisphenol A và các mạch liên kết ngang [114].



Hình 3.20. Giản đồ TGA của a) độ hụt khối, b) vi phân khối lượng của hai hệ màng sơn chứa 5 %KL ống nano TiO₂, 5 %KL ống nano APTS-TNTs.

Các kết quả độ hụt khối, vi phân khối lượng của mẫu màng sơn epoxy chứa 5 %KL ống nano TiO₂ và mẫu màng sơn epoxy chứa 5 %KL ống nano APTS-TNTs được thể hiện trong Hình 3.20. Kết quả từ Hình 3.20 cho thấy rằng sự ổn định nhiệt của màng sơn epoxy chứa 5 %KL APTS-TNTs cao hơn so với màng sơn epoxy chứa 5 %KL ống nano TiO₂ dựa vào sự chênh lệch nhiệt độ của hai mẫu ở hai khoảng giảm khối lượng (giai đoạn 1 và 2) và % khối lượng hao hụt còn lại ở 600 °C. Điều này là do các nhóm amin trên bề mặt ống nano APTS-TNTs hoạt động như

một tác nhân đóng rắn, có thể phản ứng với nhóm epoxy trong mạng lưới polyme thông qua liên kết cộng hoá trị, như thể hiện Hình 3.14. Do đó, nhóm amin tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình phân tán đồng đều của các ống nano trong sơn epoxy và hạn chế việc kết tụ các ống nano APTS-TNTs hơn so với các ống TiO_2 chưa biến tính.

Bảng 3.5. Tổng hợp kết quả TGA của màng sơn epoxy chứa ống nano TiO_2 và màng sơn epoxy chứa ống nano APTS- TiO_2 với các hàm lượng khác nhau.

Màng sơn	T°C (giảm 10 %KL)	T°C (giảm 80 %KL)	Khối lượng còn lại ở 600 °C (%KL)
Epoxy chứa 1%KL TiO_2	333	434	12,5
Epoxy chứa 3%KL TiO_2	337	483	15,5
Epoxy chứa 5%KL TiO_2	336	487	16,7
Epoxy chứa 7%KL TiO_2	343	618	20,5
Epoxy chứa 1%KL APTS-TNTs	340	447	14,3
Epoxy chứa 3%KL APTS-TNTs	341	450	16,6
Epoxy chứa 5%KL APTS-TNTs	343	580	19,3
Epoxy chứa 7%KL APTS-TNTs	343	605	20,4

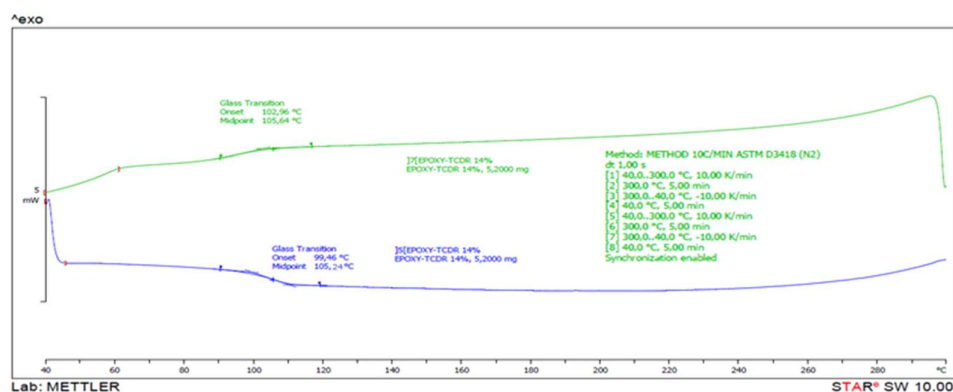
Bảng 3.5 tổng hợp kết quả TGA của màng sơn epoxy chứa TNTs và màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs, thấy rằng màng sơn epoxy chứa từ 1 đến 5 %KL ống nano TiO_2 bị hao hụt 10 %KL xảy ra ở khoảng nhiệt độ từ 333 đến 337 °C. Tuy nhiên, trong trường hợp màng sơn ống nano APTS-TNTs với hàm lượng tương tự từ 1 đến 5 %KL thì nhiệt độ phân hủy tăng đáng kể từ 340 đến 343 °C. Đối với độ hao hụt 80 %KL, màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs nằm trong khoảng nhiệt độ phân hủy từ 447 đến 580 °C cao hơn hẳn màng sơn epoxy chứa TNTs (từ 434 đến 487 °C) trong cùng hàm lượng. Ngoài ra, lượng còn lại của màng sơn epoxy chứa 1 -5 %KL ống nano TiO_2 ở 600 °C nằm trong khoảng từ 12,5 đến 16,7 %, nhưng với màng sơn chứa 1-5%KL ống nano APTS-TNTs lại tăng từ 14,2 -19,3 %. Do đó, thấy rằng sự hiện diện của nhóm amin trên bề mặt ống nano APTS-TNTs thông qua quá trình biến tính có thể cải thiện đáng kể sự ổn định nhiệt của màng sơn bằng cách tăng mật độ liên kết ngang. Tuy nhiên, ở cùng một lượng 7 %KL TiO_2 thêm vào sơn, sự ổn định nhiệt của cả hai màng sơn ở 600 °C tương đối bằng nhau. Ngay cả tại nhiệt độ mà khối lượng hao hụt 10 và 80 % của cả hai màng sơn với hàm lượng cùng 7 %KL thì giá trị thu được cũng tương tự. Điều này có thể xét đến nhiệt động học của quá trình kết tụ các chất độn đóng vai trò chính chi phối từ các ảnh hưởng khác khi thêm vượt ngưỡng dù tăng hàm lượng chất bột có hay không có biến tính.

b) Phân tích nhiệt quét vi sai DSC

Dựa vào phân tích DSC xác định được nhiệt độ chuyển hóa T_g của các mẫu epoxy trắng (Hình 3.21), các mẫu màng sơn epoxy chứa ống nano TiO_2 và màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs ở phụ lục 5, được tổng hợp cụ thể ở Bảng 3.6.

Bảng 3.6. Kết quả T_g của các mẫu màng sơn epoxy với các hàm lượng bột TiO_2 khác nhau

Mẫu	T_g (°C)
Epoxy trắng	105
Epoxy chứa 3 %KL ống nano TiO_2	106
Epoxy chứa 3 %KL ống nano APTS-TNTs	107
Epoxy chứa 5 %KL ống nano TiO_2	108
Epoxy chứa 5 %KL ống nano APTS-TNTs	109
Epoxy chứa 7 %KL ống nano TiO_2	111
Epoxy chứa 7 %KL ống nano APTS-TNTs	111



Hình 3.21. Kết quả DSC của mẫu màng sơn epoxy trắng.

Kết quả trên Bảng 3.6 cho thấy mẫu epoxy nguyên chất có nhiệt độ chuyển hóa T_g thấp nhất ($T_g = 105$ °C). Khi tiến hành gia cường ống nano TiO_2 vào nhựa epoxy thì T_g của hệ tăng (T_g của màng sơn epoxy chứa 3 %KL ống nano $\text{TiO}_2 = 106$ °C). Tăng hàm lượng ống nano TiO_2 (từ 3 %KL lên 5 %KL và 7 %KL) thì T_g tiếp tục tăng. Nguyên nhân do T_g là đại lượng đặc trưng cho độ linh động của mạch, khi tăng hàm lượng các ống nano TiO_2 làm giảm độ linh động của các mạch, đoạn mạch đại phân tử trong polyme. Mặc khác, khi thêm chất gia cường ống nano TiO_2 đã biến tính (ống APTS-TNTs) vào nhựa epoxy thì T_g của hệ tăng theo sự tăng hàm lượng tương tự như thêm ống nano TiO_2 chưa biến tính. Tuy nhiên, T_g của hệ màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs cao hơn T_g của hệ màng sơn epoxy chứa TNTs là 1 °C tương ứng với hàm lượng 3 %KL và 5 %KL. Nguyên nhân là do sự có mặt nhóm amin trên bề mặt ống nano APTS-TNTs thông qua quá trình biến tính đóng vai trò khâu mạch, kết quả làm tăng

mật độ liên kết ngang. Nhưng khi tăng đến 7 %KL thì T_g của chúng gần bằng nhau và không có sự chênh lệch nhiệt độ ($T_g = 111\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nguyên nhân là do thừa nhóm amin được đưa vào từ ống nano APTS-TNTs đưa vào dẫn đến giảm mật độ liên kết ngang, tuy nhiên không đáng kể.

3.1.6 Tính chất chống ăn mòn của màng sơn

Để đánh giá hiệu quả về khả năng bảo vệ và chống ăn mòn của lớp phủ, đã tiến hành thử nghiệm mù muối và phương pháp đo phổ tổng trở (EIS).

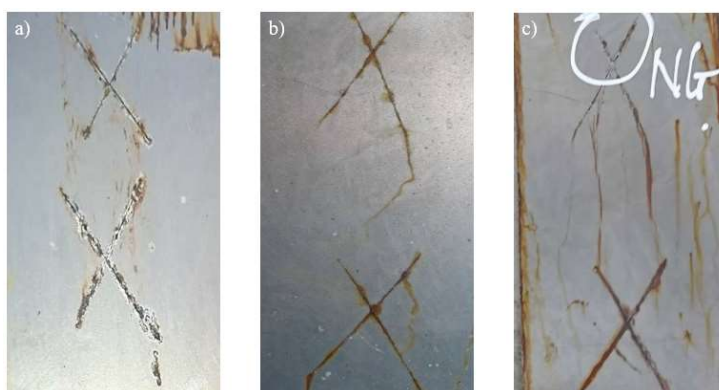
Từ các kết quả khảo sát tính chất cơ lý và tính chất nhiệt của hai màng sơn, thấy rằng khi tăng hàm lượng 7 %KL thì các tính chất này của hai màng gần như không đổi. Chính vì vậy, để đánh giá tính chất chống ăn mòn của màng sơn chúng tôi khảo sát hai mẫu màng sơn với 5 %KL ống nano $\text{TiO}_2/\text{epoxy}$ và 5 %KL ống nano APTS-TNTs/epoxy.

a) Thử nghiệm mù muối

Kết quả thử nghiệm mù muối được thể hiện ở Hình 3.22 và tổng hợp cụ thể ở Bảng 3.7.

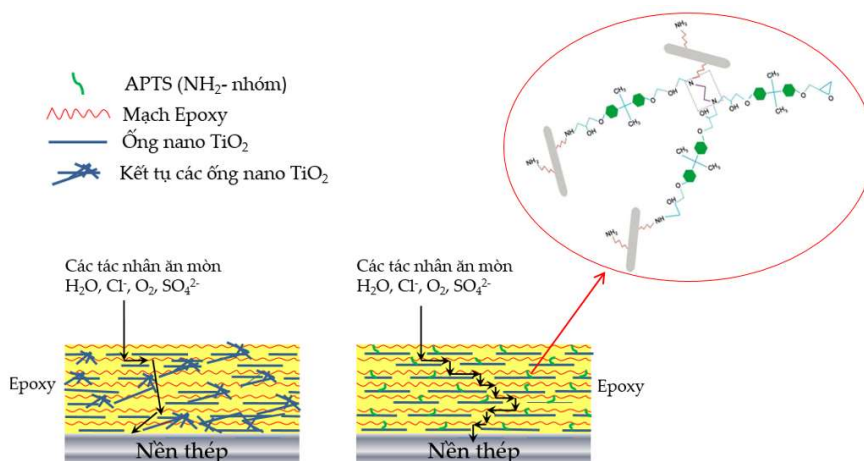
Bảng 3.7. Khả năng chống ăn mòn của màng sơn epoxy chứa TNTs và màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs trên nền thép sau thời gian phun mù muối.

Mẫu	Thời gian phun muối (giờ)	Xếp hạng đánh giá (ASTM-D1654)
Màng sơn epoxy chứa TNTs	272	1
Màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs	272	10
Màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs	361	5
Màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs	529	1



Hình 3.22. Kết quả thử nghiệm sau a) 500 giờ phun muối đối với mẫu màng sơn epoxy chứa TNTs, b) 500 giờ phun muối đối với mẫu màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs và c) 672 giờ phun muối đối với mẫu màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs.

Tiến hành phun mù muối đối với 2 mẫu, gồm màng sơn epoxy chứa 5 %KL ống nano TiO_2 và màng sơn epoxy chứa 5 %KL ống nano APTS-TNTs (Hình 3.22). Kết quả trên Hình 3.22 cho thấy mẫu màng sơn epoxy chứa 5 %KL ống nano TiO_2 và màng sơn epoxy chứa 5 %KL ống nano APTS-TNTs sau khoảng 500 giờ (tương đương 21 ngày) tiếp xúc trong buồng phun muối cho kết quả kháng ăn mòn của cả hai mẫu không giống nhau. Sau 500 giờ tiếp xúc, rất nhiều vết sơn rộp và dấu hiệu sơn bóc tách xuất hiện quanh vị trí vết cắt chữ thập đối với mẫu màng sơn epoxy sử dụng chất độn là ống nano TiO_2 ở Hình 3.22a. Cùng thời gian tiếp xúc, mẫu màng sơn epoxy chứa ống nano APTS-TNTs không hề có vết rộp, bóc tách nào xuất hiện giữa màng sơn epoxy và nền thép, được chứng minh ở Hình 3.22b. Nhưng sau 672 giờ (28 ngày), mẫu màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs bắt đầu xuất hiện rộp và bóc tách thể hiện ở Hình 3.22c. Như vậy, hệ màng sơn epoxy chứa ống nano APTS-TNTs được đánh giá là hệ sơn chống ăn mòn (tiêu chuẩn JIS K5627 quy định sơn được gọi là sơn chống ăn mòn phải chịu được 672 giờ trở lên trong tủ thử nghiệm mù muối).



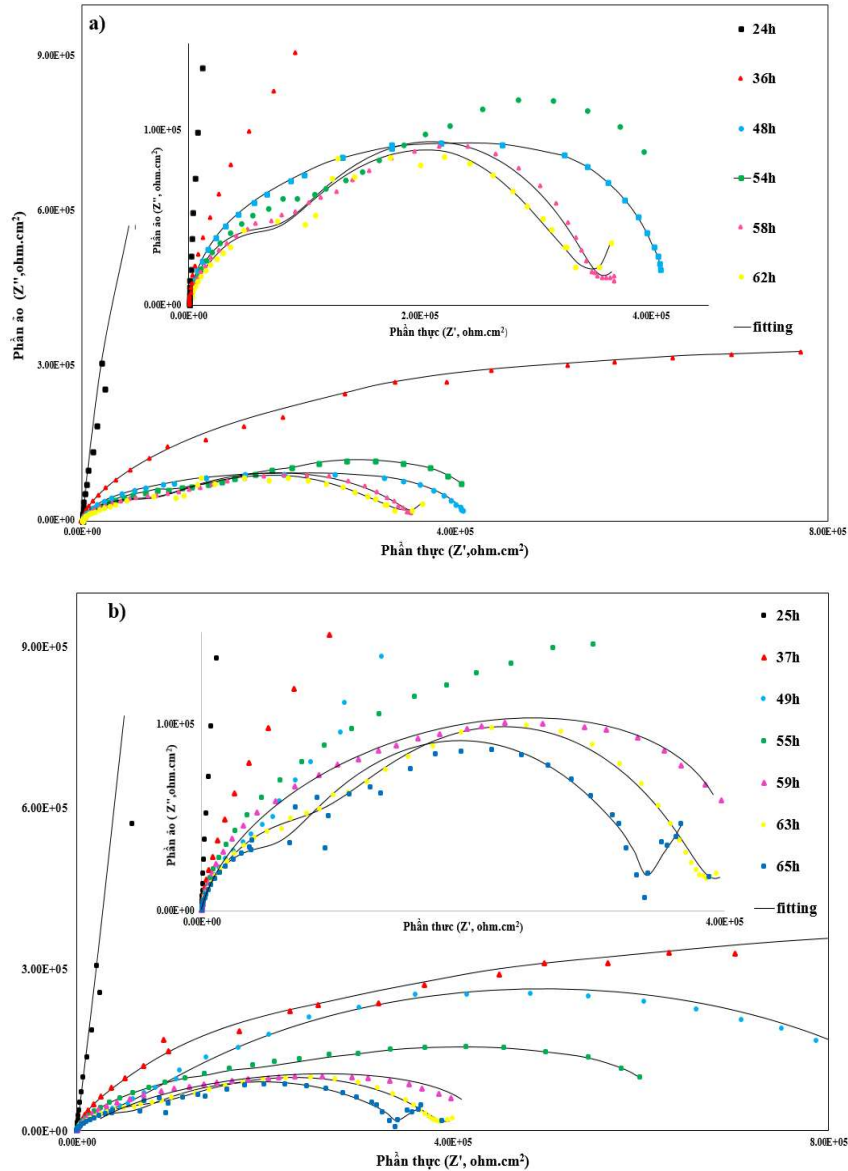
Hình 3.23. Cơ chế rào chắn của màng sơn khi thêm ống nano TiO_2 (Hình bên trái) và khi thêm ống nano APTS-TNTs (Hình bên phải).

Kết quả trên cho thấy các ống nano TiO_2 đã biến tính cải thiện tính chất chống ăn mòn của màng epoxy hơn các ống nano TiO_2 không biến tính. Do sự phân tán của các ống nano APTS-TNTs trong hệ sơn epoxy tốt hơn các ống nano TiO_2 , đồng thời có sự tương thích cao của ống nano APTS-TNTs trong epoxy thông qua liên kết hóa học [129]. Ngược lại, các ống nano TiO_2 không biến tính lại phân tán không đồng đều và dễ bị kết tụ dẫn đến tạo các khoảng trống trong mạng lưới epoxy. Từ đó, các tác nhân ăn mòn xâm nhập qua màng sơn epoxy chứa TNTs trong thời gian ngắn và tiếp xúc với nền thép gây ăn mòn. Còn ống nano APTS-TNTs phân tán tốt trong mạng lưới epoxy nên không bị kết tụ, tạo thành rào chắn

ngăn cản các tác nhân ăn mòn di chuyển khó khăn gần như một đường ziczac xuyên qua màng sơn epoxy nên thời gian xâm nhập được kéo dài, thể hiện qua Hình 3.23 [10], [65].

b) Tổng trở EIS

Phổ tổng trở của hệ sơn epoxy chứa ống nano APTS-TNTs và hệ sơn epoxy chứa ống nano TNTs ngâm trong dung dịch NaCl 3,5 % được biểu diễn dưới dạng phổ đồ Nyquist (Hình 3.24).



Hình 3.24. Giảm đồ tổng trở Nyquist của màng sơn epoxy chứa a) ống nano TNTs và b) ống nano APTS-TNTs trên nền thép theo thời gian ngâm mẫu trong dung dịch NaCl 3,5 %.

Phổ tổng trở gồm 2 cung, 1 cung tròn nén ở vùng tần số cao đặc trưng cho tính chất cản trở của màng sơn và 1 cung tròn nén ở vùng tần số thấp đặc trưng cho quá trình xảy ra tại giao diện màng sơn/ nền thép. Cung đầu có dạng cung tròn bị nén, thể hiện tụ điện của lớp kép trong hệ ăn mòn của màng sơn trong NaCl không phải là tụ lý tưởng mà giống một phần tử pha không đổi (CPE). Phương trình tổng trở của CPE [130], [131], [132], [133] có dạng:

$$Z_{CPE} = [Y_o(j\omega)^n]^{-1} \quad (3.3)$$

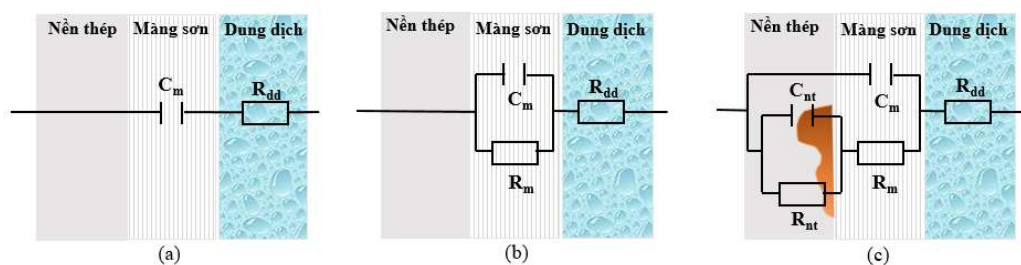
Phương trình (3.3) cho thông tin về mức độ không lý tưởng của điện dung. Trong đó, Y_o là độ lớn của CPE; n là hệ số ngoại suy của CPE, thường liên quan đến sự không đồng nhất của bề mặt, hoặc của tương tác giữa kim loại và màng bề mặt. Với tụ lý tưởng thì $n = 1$ và với CPE thì $n < 1$.

Cung sau là cũng là cung tròn bị nén nằm trên trục thực, tương đương với quá trình ăn mòn xảy ra tại giao diện giữa nền thép và màng sơn được đặc trưng bởi một phần tử CPE của điện dung.

Trong khoảng thời gian 24 giờ đầu ngâm mẫu, cả hai màng sơn chưa ngâm nước nên gần như cách điện hoàn toàn. Hai màng sơn lúc này đều đóng vai trò như một điện trở thuần dung thể hiện bằng đường thẳng đứng. Khi dung dịch điện ly ngấm dần qua màng sơn từ 24 đến 48 giờ ngâm, độ dẫn điện của màng tăng điện trở màng giảm, tổng trở điện hóa có xu hướng chuyển dần thành bán nguyệt. Tuy nhiên, màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs bắt đầu bị dung dịch điện ly ngấm qua và khuếch tán đến bề mặt nền thép gây ăn mòn, giản đồ Nyquist xuất hiện thêm một bán cung đặc trưng cho quá trình dịch chuyển điện tích xảy ra trên bề mặt nền thép sau 48 giờ (Hình 3.24a).

Đối với màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs, sau 48 giờ vẫn chưa xuất hiện bán cung thứ hai trên phổ đồ Nyquist ở Hình 3.24b, chứng tỏ quá trình ăn mòn nền thép bên dưới màng sơn vẫn chưa xảy ra [134]. Nhưng sau 59 giờ, phổ đồ Nyquist của màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs bắt đầu xuất hiện cung thứ hai, chứng tỏ quá trình ăn mòn nền thép đã bắt đầu xảy ra. Nền thép được bảo vệ hoàn toàn trong 59 giờ đối với màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs và 48 giờ đối với màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs. Từ kết quả cho thấy, màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs có khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao hơn màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs.

Trên cơ sở tổng quan tài liệu [135], [136], [137], [138], [139], [140], [141] và số liệu thực nghiệm, sơ đồ mạch điện tương đương của hệ màng sơn epoxy chứa ống nano TNTs và hệ màng sơn epoxy chứa ống nano APTS-TNTs trên nền thép đã được xây dựng như Hình 3.25.



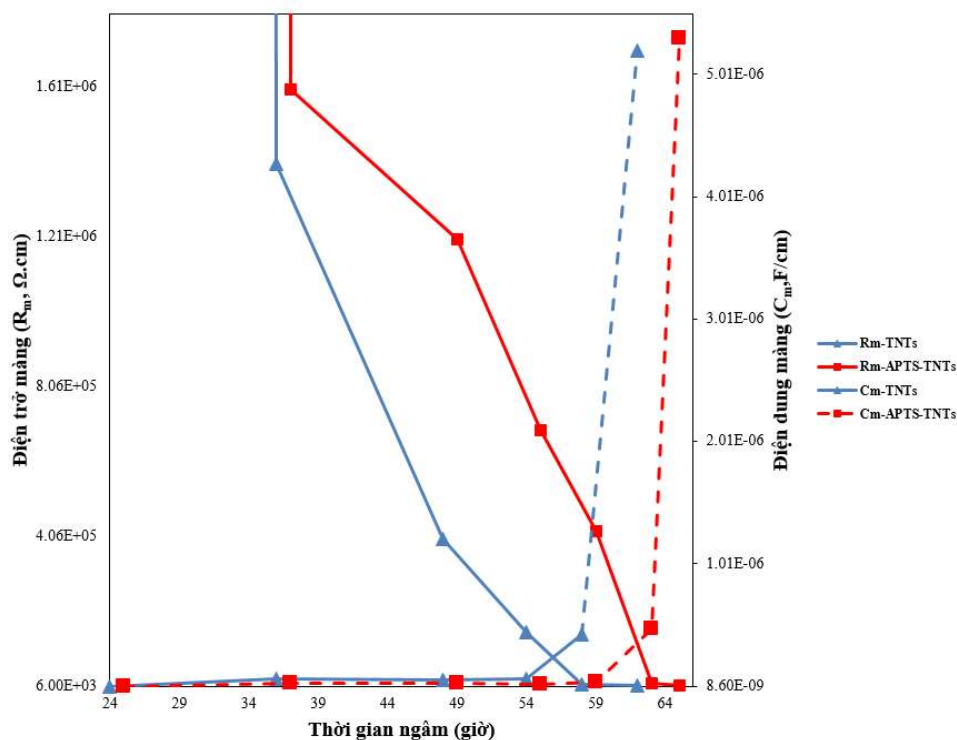
Hình 3.25. Sơ đồ mạch điện tương đương ứng với hệ nền thép/màng sơn/dung dịch điện ly theo thời gian ngâm.

Giản đồ Nyquist biểu diễn hai cung bán nguyệt gồm: vùng tần số cao đặc trưng cho mạch điện điện dung màng (C_m) song song với điện trở màng epoxy (R_m), vùng tần số thấp đặc trưng cho sự hình thành lớp gỉ ăn mòn được hình thành trên bề mặt nền thép với mạch điện điện dung lớp kép (C_{nt}) song song với điện trở chuyển tiếp (R_{nt}). Mạch điện chứa các thành tố thể hiện được giá trị của tổng trở. Mạch điện tương đương được thể hiện như Hình 3.25. Màng sơn đóng vai trò như một tụ điện thuần dung, đặc trưng bởi điện dung của lớp màng sơn C_m . Sơ đồ mạch điện tương đương gồm điện trở dung dịch R_{dd} mắc nối tiếp với một tụ điện (Hình 3.25a). Nhưng thực tế, màng sơn thông thường có các khuyết tật hoặc các lỗ xỏ và theo thời gian dung dịch điện ly có thể khuếch tán qua lớp màng tới bề mặt kim loại. Lúc này, sơ đồ mạch điện tương đương sẽ xuất hiện điện trở màng R_m song song với điện dung màng C_m tương ứng với sơ đồ mạch tương đương như Hình 3.25b. Khi nền thép bị ăn mòn dưới tác dụng của dung dịch điện ly theo thời gian, thì ngoài điện trở và điện dung đặc trưng cho màng sơn còn xuất hiện thêm điện trở và điện dung của lớp kép, đặc trưng cho quá trình ăn mòn xảy ra tại giao diện giữa bề mặt thép với màng sơn như Hình 3.25c.

Các thông số điện hóa của quá trình ăn mòn gồm giá trị điện trở màng (R_m) và điện dung màng (C_m) của cả hai hệ màng sơn nhận được từ sự mô phỏng phổ EIS được đưa ra trong Bảng 3.8 và Hình 3.26. Kết quả cho thấy tại các thời điểm đầu ngâm mẫu (trước 24 giờ), giá trị điện trở của cả hai màng sơn rất cao và điện dung màng rất nhỏ chứng tỏ nền thép được bảo vệ rất tốt. Theo thời gian, điện trở màng giảm dần và điện dung màng tăng dần cho thấy khả năng bảo vệ nền thép của màng suy giảm tương ứng với các khoảng giờ tương ứng, đến một lúc nào đó dung dịch NaCl đã thấm thấu qua màng sơn và tiếp xúc với nền thép. Giá trị điện trở màng của hệ màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs cao hơn so với hệ màng sơn epoxy chứa TNTs trong cùng thời gian ngâm.

Bảng 3.8. Kết quả điện trở màng (R_m) và điện dung màng (C_m) từ giản đồ tổng trở.

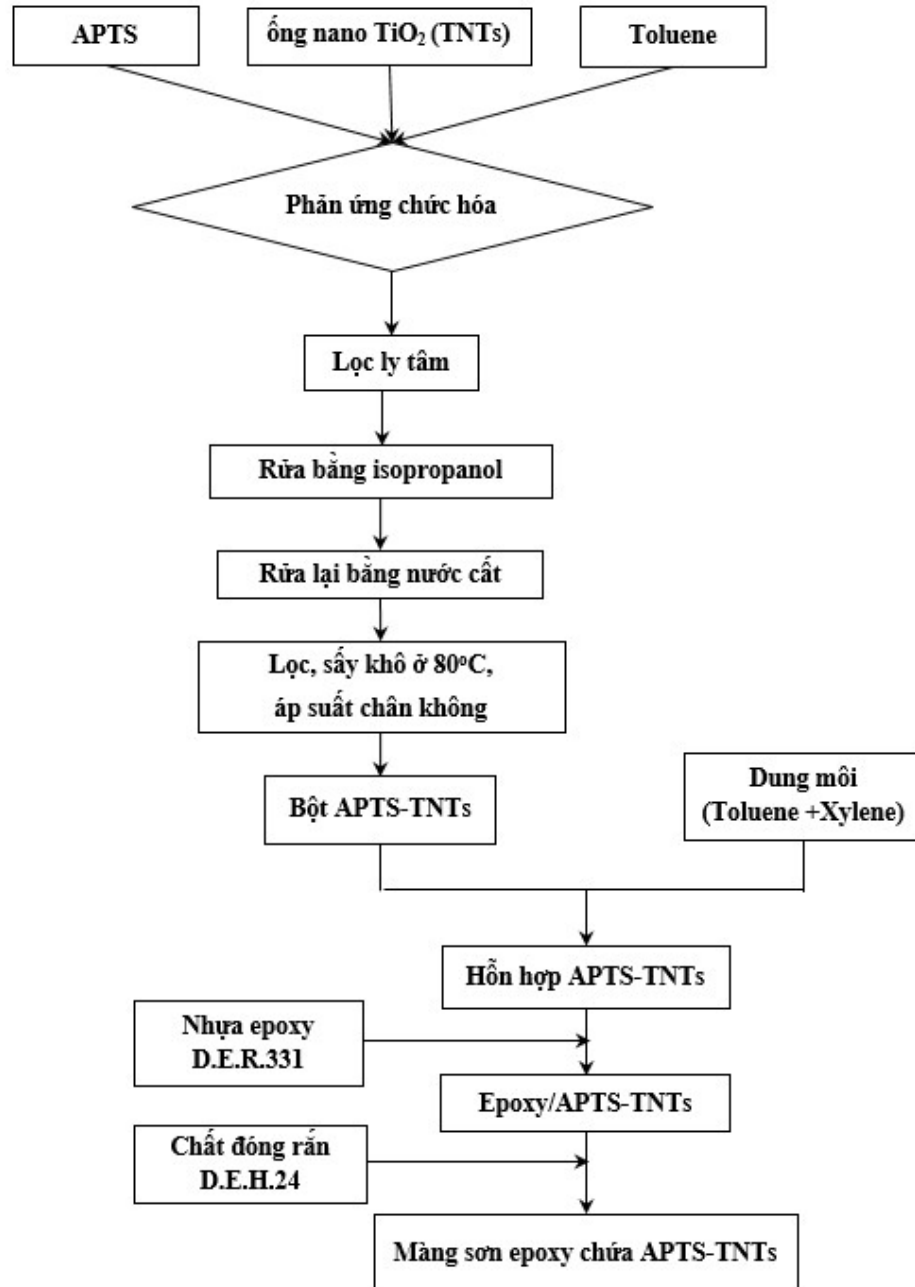
Mẫu	Thời gian thử nghiệm (giờ)	R_m ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_m (F/cm ²)	Ghi chú
Màng sơn epoxy chứa TNTs	24	∞	$8,8 \cdot 10^{-9}$	Màng sơn chưa ngấm nước
	36	$1,4 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^{-8}$	Màng sơn ngấm nước
	48	$4,0 \cdot 10^5$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	
	54	$1,5 \cdot 10^5$	$6,7 \cdot 10^{-8}$	Nền thép bị ăn mòn
	58	$1,1 \cdot 10^4$	$4,29 \cdot 10^{-7}$	
	62	$6,7 \cdot 10^3$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	
Màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs	25	∞	$8,6 \cdot 10^{-9}$	Màng sơn chưa ngấm nước
	37	$1,6 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^{-8}$	Màng sơn ngấm nước
	49	$1,2 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	
	55	$5,7 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	
	59	$4,2 \cdot 10^5$	$3,7 \cdot 10^{-8}$	
	63	$1,3 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	Nền thép bị ăn mòn
	65	$7,2 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	



Hình 3.26. Đồ thị so sánh điện trở màng và điện dung màng với thời gian ngâm trong NaCl 3% của hệ màng sơn epoxy chứa ống nano TNTs và hệ màng sơn chứa ống nano APTS-TNTs trên nền thép.

3.1.7 Đề xuất sơ đồ quy trình tạo màng sơn epoxy chứa ống nano TiO_2 biến tính bằng APTS nhằm nâng cao khả năng chống ăn mòn của màng sơn

Kết quả nghiên cứu ở các mục 3.1.2, 3.1.6, sơ đồ quy trình tạo màng sơn epoxy chứa ống nano TiO_2 biến tính bằng APTS được đề xuất trên Hình 3.27.



Hình 3.27. Quy trình tạo màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs.

Thuyết minh sơ đồ quy trình:

- Biến tính ống nano TiO_2 bằng APTS: biến tính TNTs được thực hiện trong pha lỏng, 3 g TNTs được phân tán trong 100 mL toluene bằng máy khuấy siêu âm trong 10 phút. Cho hỗn hợp vào một bình cầu ba cổ, lắp đặt hệ thống hồi lưu và gia

nhệt lên đến nhiệt độ 70 °C. Nhỏ từ từ 3,2 mL 3-aminopropyl triethoxysilane (APTS) vào trong hỗn hợp đồng thời khuấy dung dịch này bằng máy khuấy từ. Sau 337 phút, tiến hành lọc dung dịch thu được bằng thiết bị ly tâm và sau đó rửa lại bằng isopropanol khoảng 3 lần và nước cất 3 lần để loại bỏ toluene và APTS còn dư. Cuối cùng, ống nano TiO_2 biến tính đã được sấy khô ở 80°C dưới áp suất chân không trong 24 giờ;

- Màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs: Cho 25 g bột APTS-TNTs vào trong 500 mL hỗn hợp dung môi (toluene và xylene, tỉ lệ 1:1) và tiến hành khuấy bằng máy khuấy đĩa trong 30 phút. Cho 495 g nhựa epoxy D.E.R 331 vào hỗn hợp APTS-TNTs, tiến hành phân tán bằng máy siêu âm phá mẫu (biên độ 40 %) trong thời gian khoảng 30 phút. Cuối cùng, trộn 65 g (13 %KL so với epoxy D.E.R 331) chất đóng rắn D.E.H. 24 vào hỗn hợp epoxy /TNTs (epoxy/APTS-TNTs) bằng máy khuấy đĩa. Tạo màng trên bề mặt thép bằng súng phun sơn.

Kết luận 3:

Từ những kết quả nghiên cứu về màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs, chúng tôi có những kết luận sau:

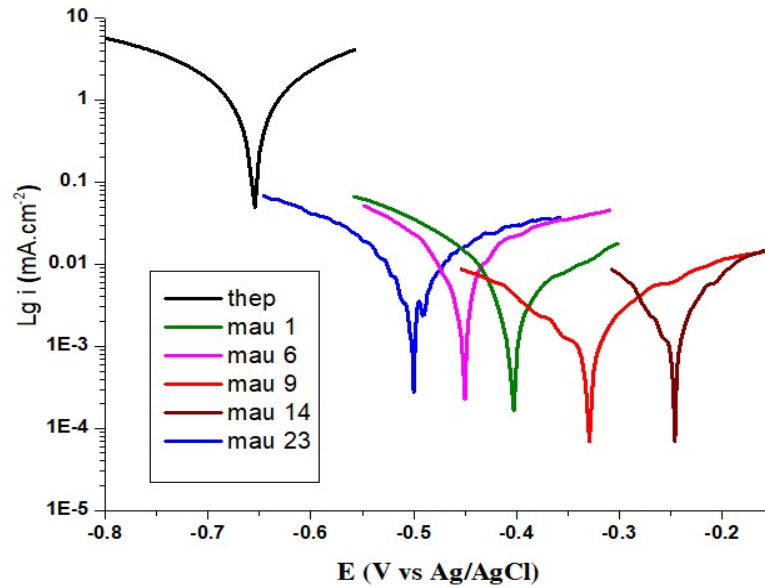
- Khả năng phân tán của ống nano biến tính APTS-TNTs trong toluene và trong epoxy tốt hơn ống nano TiO_2 chưa biến tính;
- Có sự hình thành liên kết hóa học giữa nhóm amin của ống nano APTS-TNTs với nhóm epoxy của nhựa nền;
- Độ bám dính của cả 2 hệ màng đều đạt chuẩn; Độ bền uốn và độ bền va đập của màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs lớn hơn màng sơn epoxy chứa TNTs.
- Tính chất nhiệt của màng sơn epoxy chứa ống APTS-TNTs tốt hơn màng sơn epoxy chứa ống nano TNTs;
- Đã nâng cao khả năng chống ăn mòn của hệ màng sơn epoxy khi phân tán ống nano TiO_2 biến tính bằng APTS so với ống nano TiO_2 chưa biến tính.
- Đã xây dựng được quy trình tạo màng sơn epoxy chứa APTS-TNTs với mục đích nâng cao khả năng chống ăn mòn.

3.2 Lớp phủ thụ động đa kim loại Ti/Zr/Mo

3.2.1 Các yếu tố ảnh hưởng đến thế ăn mòn ($E_{\text{a.m}}$) của lớp màng: nồng độ ZrF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , MoO_4^{2-} và pH của dung dịch.

a) Tối ưu hóa điều kiện chống ăn mòn (thế ăn mòn, $E_{\text{a.m}}$)

Dựa vào kết quả thể hiện ở Hình 3.28, so với thép nền ($E_{\text{a.m}} = -0,65$ V) thì tất cả lớp phủ ở 31 thí nghiệm cho thấy thế ăn mòn đều dịch chuyển về phía dương hơn và đồng thời dòng ăn mòn cũng giảm xuống đáng kể. Thế ăn mòn tăng nhiều nhất ở mẫu 14 ($E_{\text{a.m}} = -0,24$ V) và tăng ít nhất là mẫu 23 ($E_{\text{a.m}} = -0,50$ V) so với thép nền.



Hình 3.28. Đường cong phân cực của 6 mẫu (mẫu thép, mẫu 1, 6, 9, 14 và 23) ngâm trong từng dung dịch với nồng độ và thành phần theo Bảng 3.9. Tốc độ quét thế 10 mV/s

Các mẫu còn lại cũng cho kết quả phù hợp với hướng nghiên cứu khi dòng ăn mòn đều giảm và thế ăn mòn dịch chuyển về phía dương (Bảng 3.9).

Bảng 3.9. Nồng độ các chất, độ pH và thế ăn mòn 31 mẫu.

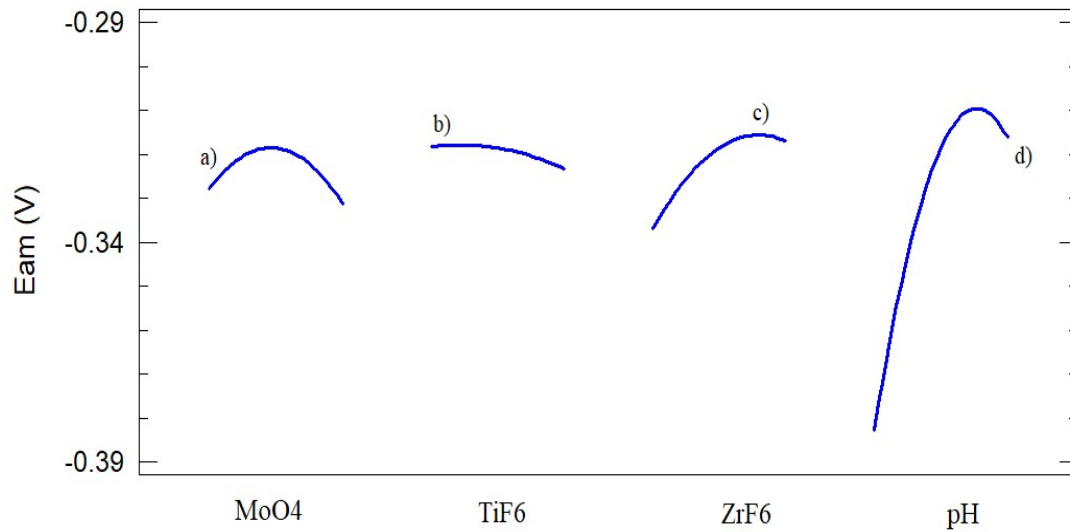
STT		X ₁ (g/L)	X ₂ (g/L)	X ₃ (g/L)	X ₄	E _{ã.m}	STT		X ₁ (g/L)	X ₂ (g/L)	X ₃ (g/L)	X ₄	E _{ã.m}
2 ^k	1	-	-	-	-	-0,40	2 ^k	17	-α	0	0	0	-0,38
	2	+	-	-	-	-0,42		18	+α	0	0	0	-0,39
	3	-	+	-	-	-0,39		19	0	-α	0	0	-0,32
	4	+	+	-	-	-0,41		20	0	+α	0	0	-0,34
	5	-	-	+	-	-0,42		21	0	0	-α	0	-0,36
	6	+	-	+	-	-0,43		22	0	0	+α	0	-0,38
	7	-	+	+	-	-0,37		23	0	0	0	-α	-0,50
	8	+	+	+	-	-0,38		24	0	0	0	+α	-0,42
	9	-	-	-	+	-0,32	n _o	25	0	0	0	0	-0,31
	10	+	-	-	+	-0,32		26	0	0	0	0	-0,33
	11	-	+	-	+	-0,39		27	0	0	0	0	-0,31
	12	+	+	-	+	-0,39		28	0	0	0	0	-0,32
	13	-	-	+	+	-0,28		29	0	0	0	0	-0,33
	14	+	-	+	+	-0,24		30	0	0	0	0	-0,31
	15	-	+	+	+	-0,31		31	0	0	0	0	-0,32
	16	+	+	+	+	-0,30							

Kết quả trên Bảng 3.9, sau khi tính toán và kiểm tra ý nghĩa của các hệ số b trong phương trình hồi quy, tiến hành kiểm tra sự tương thích của phương trình hồi quy với thực nghiệm, kết quả thu được phương trình hồi quy thể ăn mòn với $R^2 = 88,4 \%$ như sau:

$$y = -0,622 + 0,004x_1 + 0,013x_2 - 0,002x_3 + 0,115x_4 - 0,028x_2x_3 - 0,007x_2x_4 + 0,005x_3x_4 - 0,001x_2^2 - 0,002x_3^2 - 0,014x_4^2 \quad (3.3)$$

Cách tính toán các hệ số và kiểm tra sự tương thích của phương trình hồi quy tại Phụ lục 6.2.

Kết quả thiết lập được mối quan hệ giữa thể ăn mòn đến từng yếu tố riêng lẻ trong phản ứng tạo màng thụ động đa kim loại lên trên bề mặt thép, được thể hiện ở Hình 3.29.



Hình 3.29. Đồ thị thể hiện mối quan hệ tuyến tính giữa thể ăn mòn (E_{am}) với a) nồng độ MoO_4^{2-} (g/L), b) nồng độ TiF_6^{2-} (g/L), c) nồng độ ZrF_6^{2-} (g/L) và d) pH.

Chương trình Excel-Solver được sử dụng để tìm nghiệm tối ưu của hàm mục tiêu hiệu suất gắn, tức là tìm giá trị của x_1 , x_2 , x_3 và x_4 để y đạt cực đại (y_{max}) với miền ràng buộc: $-2 \leq x_1; x_2; x_3; x_4 \leq +2$

Kết quả: $y_{max} = -0,2$ (V); $x_1^{opt} = 0,286$; $x_2^{opt} = -2$; $x_3^{opt} = 0,5$ và $x_4^{opt} = 1$.

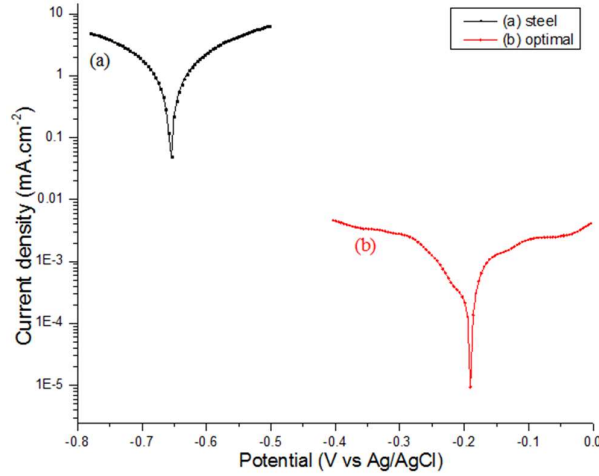
Chuyển sang biến thực qua công thức: $x_j = (Z_j - Z_o)/\lambda_j$

$Z_1 = 17$ g/L; $Z_2 = 1$ g/L; $Z_3 = 7$ g/L và $Z_4 = 5$.

Từ điều kiện tối ưu tìm được tiến hành thí nghiệm kiểm chứng quá trình tạo màng thụ động với điều kiện: nồng độ của các dung dịch MoO_4^{2-} , TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} lần lượt là 17, 1 và 7 (g/L) và pH = 5.

Tiến hành thí nghiệm với các điều kiện tối ưu, đo đường cong phân cực và thu

được thể ăn mòn $E_{a.m.max} = -0,19$ (V) như Hình 3.30. Kết quả này gần bằng so với kết quả tính toán lý thuyết ($E_{a.m.lt.max} = -0,20$ (V)) . Điều này chứng tỏ phương pháp qui hoạch thực nghiệm đã giúp tìm được điều kiện tối ưu để tạo màng thụ động làm giảm dòng ăn mòn một cách rõ rệt đồng thời thế ăn mòn dịch chuyển về phía dương gần đúng với thực nghiệm.



Hình 3.30. Đường cong phân cực của thép nền và thép phủ lớp thụ động với dung dịch tối ưu. Tốc độ quét thế 10 mV/s.

Khi nhúng Fe vào dung dịch tối ưu (nồng độ của các dung dịch MoO_4^{2-} , TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} lần lượt là 17, 1 và 7 (g/L) và pH = 5), các phản ứng xảy ra:

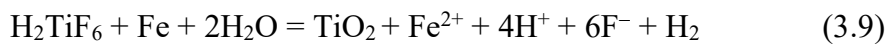
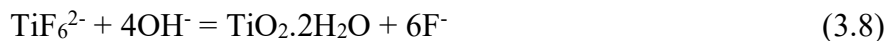
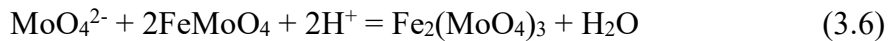
+ Phản ứng anot là phản ứng hòa tan Fe



+ Phản ứng catot là các phản ứng giải phóng H_2 , khử O_2 xảy ra đồng thời trên catot tùy thuộc môi trường



Quá trình hình thành lớp phủ thụ động trên các vùng catot tế vi của mẫu thép [104], [142], [143], [144]:



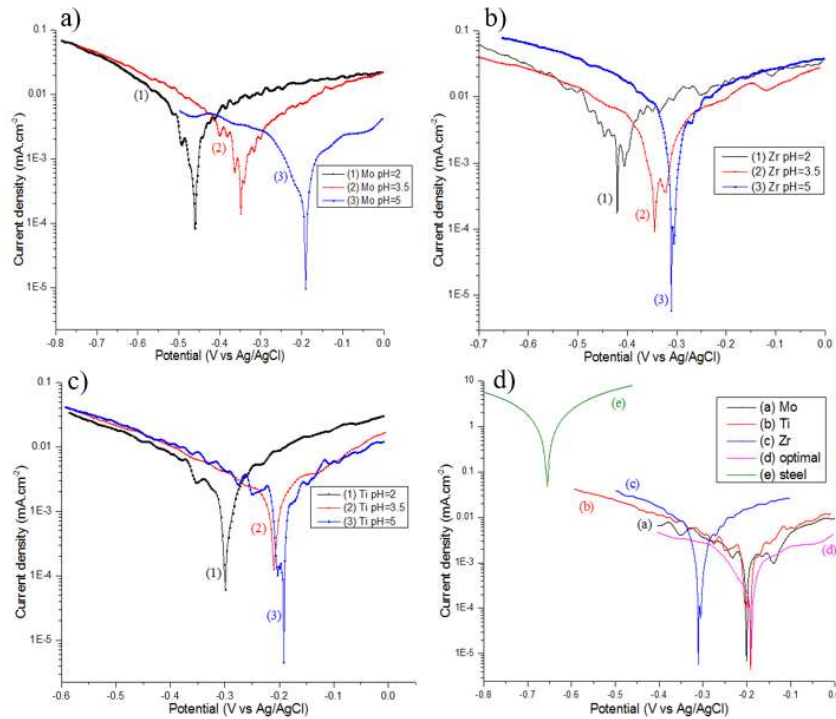
Tạo màng kết tủa do xảy ra phản ứng (3.5) và (3.6)

Đồng thời, quá trình thủy phân xảy ra càng làm tăng khả năng tạo màng trên thép đặc biệt khi pH cao sẽ xảy ra phản ứng (3.7) và (3.8).

$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, ZrO_2 hoặc/và TiO_2 phát triển tại một số vị trí tâm trên bề mặt Fe và phát triển thành màng (phương trình 3.5 đến 3.8) [104], [105], [145]. Theo cơ chế này, có thể xảy ra sự cạnh tranh kết tủa trên điện cực Fe. Sự kết hợp của thành phần MoO_4^{2-} , ZrF_6^{2-} và TiF_6^{2-} tạo thành màng thụ động có tính chất bảo vệ tốt hơn màng chứa Ti và Mo [23] hay Zr và Ti [102].

b) Khảo sát sự phụ thuộc pH vào thế ăn mòn và của từng nguyên tố (Ti, Zr, Mo)

Đồ thị các đường cong phân cực thu được trong các dung dịch có pH khác nhau được thể hiện ở Hình 3.31.



Hình 3.31. Đường cong phân cực của a) MoO_4^{2-} , 17 g/L; b) K_2ZrF_6 , 7 g/L; c) H_2TiF_6 , 1 g/L khi pH thay đổi và d) từng dung dịch và hỗn hợp dung dịch tối ưu tại pH = 5. Tốc độ quét thế 10 mV/s.

Đối với MoO_4^{2-} có nồng độ 17 g/L (Hình 3.31a), có thể nhận thấy khi giá trị pH của dung dịch chứa MoO_4^{2-} tăng lên thì thế ăn mòn cũng tăng theo về phía dương hơn (-0,46 V đến -0,2 V). Tuy nhiên dòng ăn mòn tại pH = 2 và 3,5 không giảm xuống rõ rệt bằng pH = 5.

Đối với K_2ZrF_6 nồng độ 7 g/L, dựa vào Hình 3.31b ta thấy tại pH = 2 có thể ăn mòn $E_{\text{a.m}} = -0,42$ V, pH = 3,5 thế ăn mòn $E_{\text{a.m}} = -0,35$ V và pH = 5 thế ăn mòn $E_{\text{a.m}} = -0,31$ V. Điều đó cho ta biết được khi pH tăng lên thì thế ăn mòn cũng tăng lên và đồng thời dòng ăn mòn của thép cũng giảm xuống.

Đối với H_2TiF_6 nồng độ 1 g/L, trên Hình 3.31c cũng cho thấy khi độ pH tăng

từ 2 lên 5 thì thể ăn mòn của lớp phủ H_2TiF_6 , 1 g/L cũng tăng theo từ -0,3 V lên -0,2 V (tăng 0,10 V). Tuy nhiên, tốc độ dòng ăn mòn thay đổi không theo thể ăn mòn. Dòng ăn mòn tại pH = 3,5 là lớn nhất và tại pH = 5 là nhỏ nhất. Điều này càng khẳng định thêm độ tin cậy của phương trình hồi quy 4 yếu tố khi lựa chọn pH của dung dịch tối ưu là pH = 5.

So sánh đường cong phân cực của từng dung dịch tối ưu riêng lẻ với hỗn hợp dung dịch Zr/Ti/Mo tại pH = 5 thể hiện Hình 3.31d. Khi so sánh với thép nền thì từng dung dịch MoO_4^{2-} , 17 g/L; K_2ZrF_6 , 7 g/L; H_2TiF_6 , 1 g/L và hỗn hợp dung dịch tối ưu khi pH = 5 thì tất cả các lớp phủ này đều làm giảm tốc độ ăn mòn một cách nhanh chóng và thể ăn mòn tăng lên đáng kể ở Bảng 3.10. Lớp phủ thụ động Zr/Ti/Mo có thể ăn mòn lớn nhất (-0,19 (V) khi so với từng lớp phủ riêng lẻ tại cùng một pH.

Bảng 3.10. Số liệu $I_{a,m}$, $E_{a,m}$ từ đường cong phân cực của mẫu thép nền và 4 mẫu đã được xử lý trong 4 dung dịch thụ động khác nhau trong thời gian 3 phút ở nhiệt độ phòng

Mẫu	$I_{a,m} \times 10^6$ (mA.cm ⁻²)	$E_{a,m}$ (V vs Ag/AgCl)
Thép nền	46570	-0,650
7 g/L K_2ZrF_6 , pH = 5	9,041	-0,310
1 g/L H_2TiF_6 , pH = 5	21,668	-0,269
17 g/L Na_2MoO_4 + 8 mL HNO_3 0,2 M, pH = 5	10,145	-0,203
Zr/Ti/Mo tối ưu, pH = 5	9,247	-0,190

3.2.2 Hình thái học và cấu trúc bề mặt

a) XRF

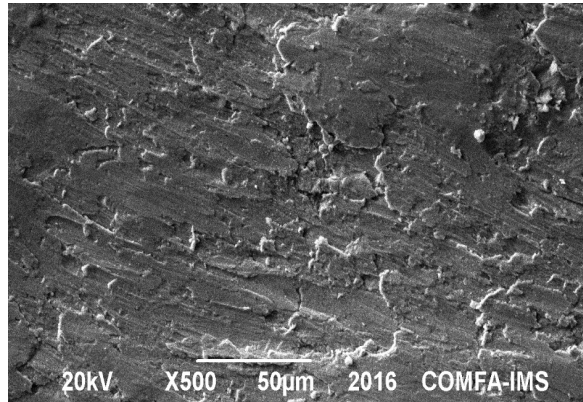
Thép phủ lớp thụ động trong dung dịch tối ưu được chọn và đem đo XRF để phân tích thành phần nguyên tố trên lớp nền thép (Bảng 3.11). Kết quả trên Bảng 3.11 cho thấy Zr/Ti/Mo đều có trên lớp phủ thụ động với hàm lượng khác nhau, nguyên tố Ti có mặt trên lớp phủ nhiều nhất (71,3 %) và nguyên tố Zr có hàm lượng tương đối nhỏ (1,7 %).

Bảng 3.11. Thành phần các nguyên tố của lớp phủ thụ động trên nền thép (chiều dày quét 100 μm).

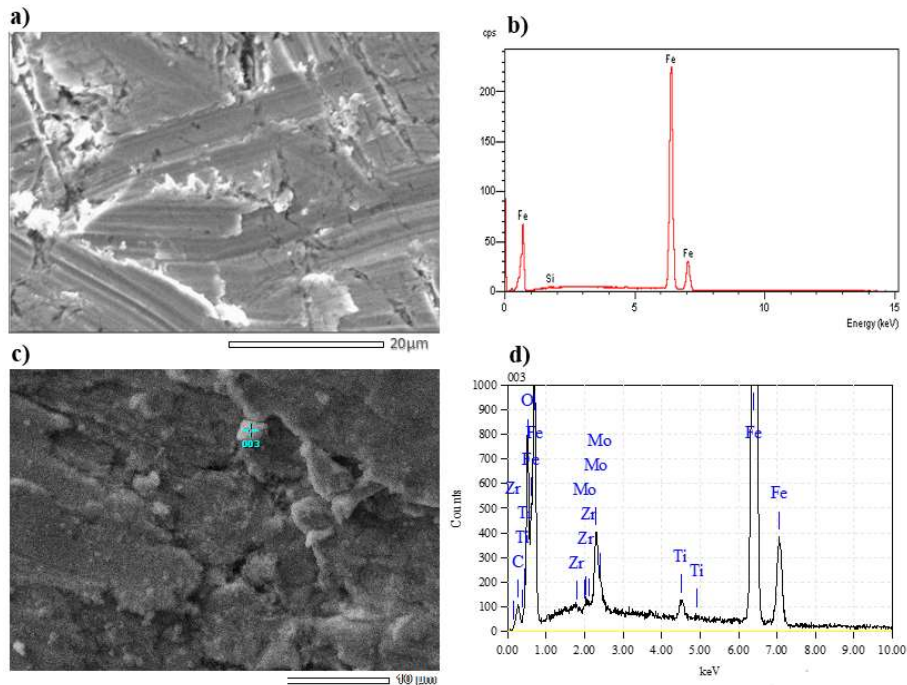
Nguyên tố	Hàm lượng (%)
Mo	26,9219
Zr	1,7487
Ti	71,3294

b) SEM/EDX

Cấu trúc tế vi và thành phần nguyên tố trên bề mặt mẫu được phân tích trên máy SEM/EDX Jeol JMS 6400. Cấu trúc bề mặt của lớp thụ động đa kim loại Zr/Ti/Mo được thể hiện ở Hình 3.32.



Hình 3.32. Ảnh SEM của toàn bề mặt lớp thụ động Zr/Ti/Mo trên bề mặt thép.

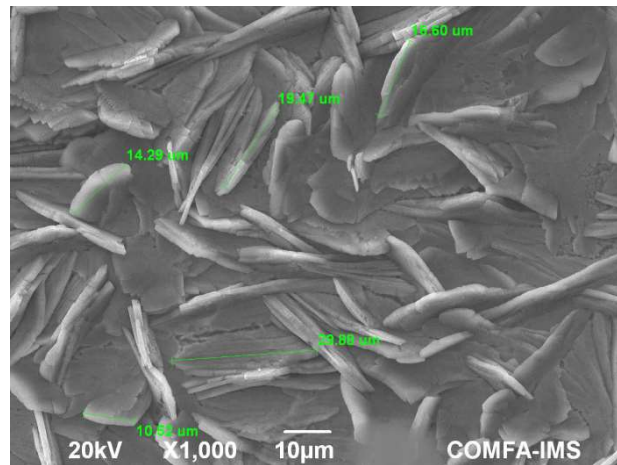


Hình 3.33. Ảnh SEM của bề mặt a) mẫu thép, c) mẫu thép đã thụ động Zr/Ti/Mo và phổ EDX của bề mặt b) mẫu thép, d) lớp phủ Zr/Ti/Mo trên bề mặt mẫu thép.

Trên Hình 3.33a, ảnh SEM của mẫu thép ban đầu có thể nhìn thấy các rãnh sâu do quá trình mài cơ học ở trên bề mặt. Đồng thời, phổ EDX của chúng chỉ định thành phần nguyên tố Fe và Si ở Hình 3.33b. Sau khi nhúng mẫu thép vào hỗn hợp thụ động, các rãnh sâu do quá trình xử lý bề mặt đã biến mất. Thay vào đó là cấu trúc màng thụ động thể hiện ở Hình 3.33c. Cấu trúc màng biến tính có cấu trúc khá đặc biệt so với ban đầu, có thể nhìn thấy cấu trúc sít đặc, bề mặt khá bằng phẳng.

Trong quá trình tạo màng thụ động ở $\text{pH} = 5$, các hợp chất muối của $\text{Fe}_x\text{Mo}_y\text{Zr}_z\text{Ti}_m\text{O}_n$ được tạo thành trên bề mặt thép dựa vào cơ sở ban đầu là sự có mặt của các đỉnh của các nguyên tố Mo, Zr, Ti, Fe và O ở Hình 3.33d [146], [147]. Đây là hợp chất đã tạo nên tính bảo vệ cho lớp biến tính cho nền thép [26], [104], [148].

Màng photphat hóa cũng chuyển hóa bề mặt nền thép thành một lớp bề mặt mới có nhiều lỗ xốp tế vi và tạo nên chân bám tốt cho màng sơn thể hiện ở Hình 3.34.



Hình 3.34. Ảnh SEM của lớp thụ động kẽm photphat.

3.2.3 Khả năng bám dính của lớp thụ động Zr/Ti/Mo

Lớp phủ Zr/Ti/Mo được sử dụng trong giai đoạn tiền xử lý ở ngành công nghiệp sơn, nhằm giúp bề mặt thép ổn định, đồng đều, độ bám dính tốt và chống ăn mòn trong khoảng thời gian trước sơn.



Hình 3.35. Độ dày màng sơn của a) màng sơn Zr/Ti/Mo-tĩnh điện, b) màng sơn kẽm photphat-tĩnh điện.

Thông thường độ dày màng sơn tĩnh điện nằm trong khoảng từ 15-30 μm . Màng sơn tĩnh điện của 2 mẫu Zr/Ti/Mo-tĩnh điện và mẫu màng sơn kẽm photphat-

tĩnh điện đều nằm trong khoảng $18 \pm 2 \mu\text{m}$ như Hình 3.35.

Kiểm tra các tính chất cơ lý của màng sơn Zr/Ti/Mo-tĩnh điện gồm độ bền uốn, độ bền va đập, độ cứng và đặc biệt độ bám dính theo phương pháp rạch ở Hình 3.36.



Hình 3.36. Bề mặt của lớp phủ Zr/Ti/Zr sau khi kiểm tra a) độ bám dính bằng phương pháp rạch, độ cứng; b) độ bền uốn và c) độ bền va đập.

Từ Bảng 3.12 nhận thấy độ bền uốn và độ bền va đập của màng sơn Zr/Ti/Mo đều vượt thang đo. Độ bám dính của màng sơn đạt mức 5B do vết cắt màng sơn không bị xước, các cạnh bị cắt không bị tách ra. Độ cứng màng sơn đạt mức F, đạt độ cứng trung bình theo Bảng 2.3.

Bảng 3.12. Tổng hợp tính chất cơ lý của màng sơn Zr/Ti/Mo-tĩnh điện.

Màng sơn	Độ bền uốn (Φ trục uốn, mm)	Độ cứng (N)	Độ bám dính (điểm)	Độ bền va đập (cm)
Zr/Ti/Mo- tĩnh điện	10 (vượt mức thang đo)	F	5B	1050 (vượt mức thang đo)

Đối với lớp thụ động-lớp tiền sơn, độ bám dính với sơn là một tính chất quan trọng ảnh hưởng đến khả năng chống ăn mòn của màng sơn. Chính vì vậy, ở luận án này chúng tôi kiểm tra thêm độ bám dính bằng phương pháp thủy lực của 2 mẫu màng sơn, màng sơn kẽm photphat-tĩnh điện và màng sơn Zr/Ti/Mo-tĩnh điện. Kết quả thực nghiệm được thể hiện ở Hình 3.37.

Kết quả trên Hình 3.37 cho thấy độ bám dính của màng sơn Zr/Ti/Mo-tĩnh điện có kết quả gần bằng so với màng sơn kẽm photphat-tĩnh điện. Điều này có thể do các kim loại (Zr/Ti/Mo) trên bề mặt làm tăng khả năng tích điện hơn so với lớp kẽm photphat trong quá trình sơn tĩnh điện.



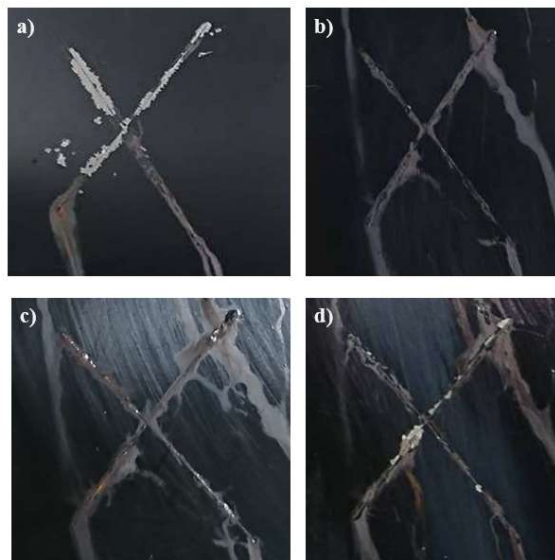
Hình 3.37. Bề mặt kiểm tra độ bám dính bằng phương pháp thủy lực của a) màng sơn Zr/Ti/Mo-tĩnh điện và b) màng sơn kẽm photphat-tĩnh điện.

3.2.4 Tính chất chống ăn mòn của lớp thụ động

a) Thử nghiệm trong tủ mù muối

Khả năng chống ăn mòn của lớp phủ thụ động trên nền thép thể hiện qua phép đo mù sương muối. Mẫu màng sơn kẽm photphat-tĩnh điện và màng sơn Zr/Ti/Mo-tĩnh điện có kích thước $(200 \times 70 \times 1)$ mm được đưa vào thiết bị phun muối SAM-Y90 ở dạng sương theo dõi thời gian bắt đầu và kết thúc ăn mòn.

Từ Hình 3.38 nhận thấy có sự xuất hiện các sản phẩm ăn mòn được tạo thành quanh vị trí vết cắt chữ thập sau 272, 361, 462 và 529 giờ được phun sương muối trực tiếp.



Hình 3.38. Kết quả khảo sát trong tủ mù muối của màng sơn kẽm photphat-tĩnh điện sau a) 272 giờ phun muối và màng sơn Zr/Ti/Mo-tĩnh điện sau b) 272 giờ, c) 361 giờ và d) 529 giờ phun muối.

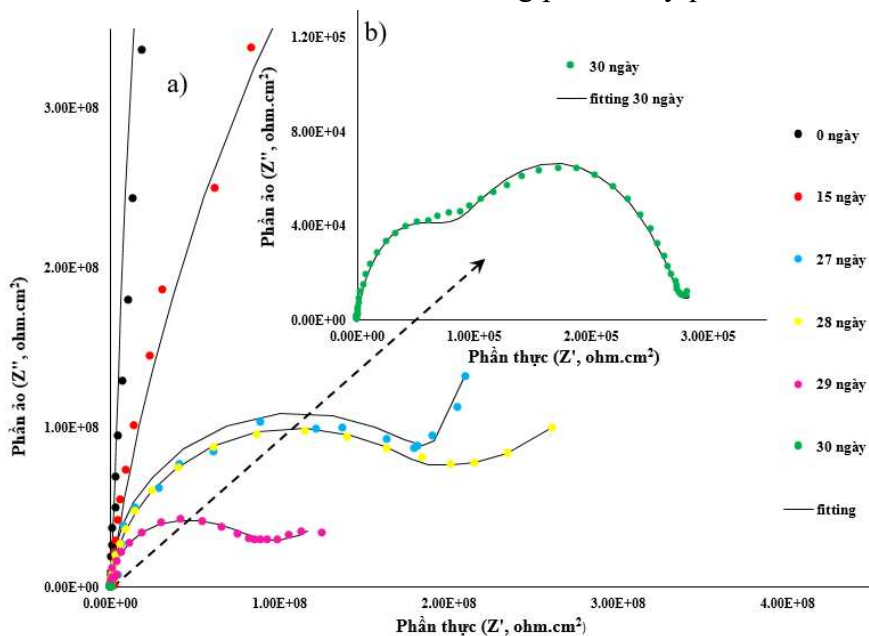
Bảng 3.13 cho kết quả thử nghiệm phun muối của mẫu màng sơn kẽm photphat-tính điện và màng sơn Zr/Ti/Mo-tính điện. Trong cùng một điều kiện và thời gian tiếp xúc, màng sơn kẽm photphat-tính điện đã xuất hiện rỉ sét và phòng rộp dọc theo vết cắt sau 272 giờ ở Hình 3.38a (đánh giá mức độ phá hủy 4, theo ASTM-D1654) trong khi đó màng sơn Zr/Ti/Mo-tính điện không có dấu hiệu này (đánh giá mức độ phá hủy 10, theo ASTM-D1654). Ở 529 giờ phun muối, màng sơn Zr/Ti/Mo-tính điện bắt đầu xuất hiện rỉ sét, phòng rộp và đạt mức độ phá hủy 4 ở Hình 3.38d. So với mẫu sơn kẽm photphat-tính điện, mẫu màng sơn Zr/Ti/Mo-tính điện có thời gian kháng mù muối gấp đôi.

Bảng 3.13. Đánh giá mức độ phá hủy của màng sơn kẽm photphat-tính điện và Zr/Ti/Mo-tính điện trên nền thép JISG3141 sau thời gian thử nghiệm mù muối.

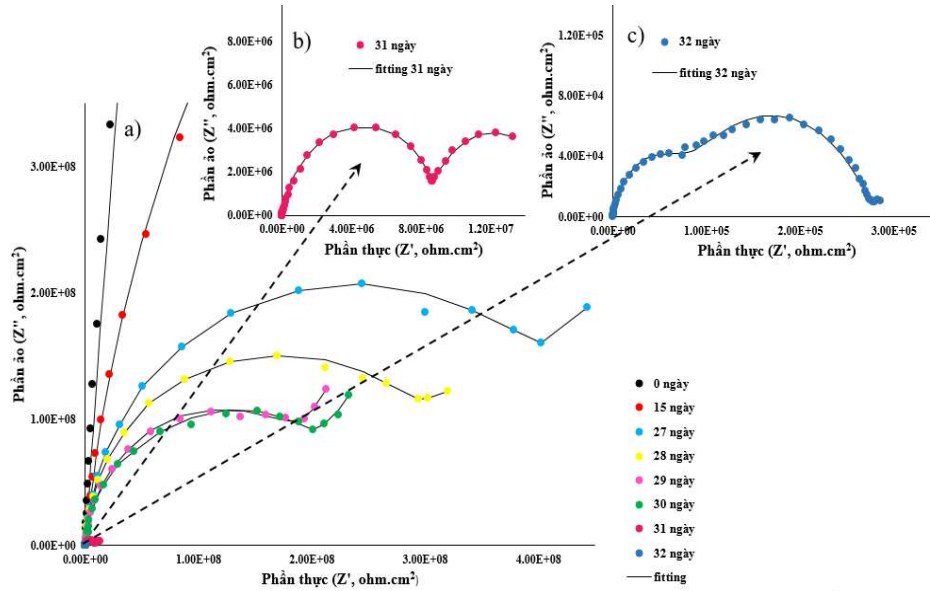
Màng sơn	Thời gian phun muối (giờ)	Đánh giá mức độ phá hủy (ASTM-D1654)
Kẽm photphat-tính điện	272	4
Zr/Ti/Mo-tính điện	272	10
Zr/Ti/Mo-tính điện	361	8
Zr/Ti/Mo-tính điện	529	4

b) Tổng trở EIS

Hình 3.39 và Hình 3.40 lần lượt biểu diễn tổng trở của hệ sơn kẽm photphat-tính điện và hệ sơn Zr/Ti/Mo-tính điện dưới dạng phổ đồ Nyquist.



Hình 3.39. Giản đồ tổng trở Nyquist của màng sơn a) kẽm photphat-tính điện và b) kẽm photphat-tính điện trên nền thép trong 30 ngày ngâm mẫu trong dung dịch NaCl 3%.



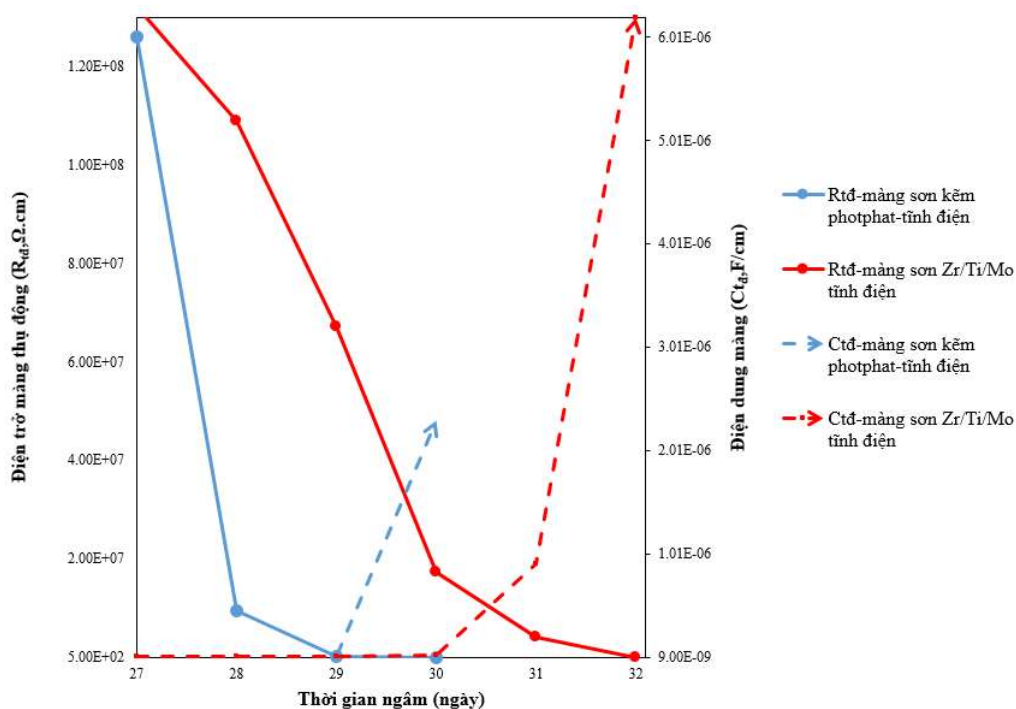
Hình 3.40. Giảm đồ tổng trở Nyquist của màng sơn a) Zr/Ti/Mo-tĩnh điện, b) Zr/Ti/Mo-tĩnh điện trên nền thép trong 31 ngày và c) Zr/Ti/Mo-tĩnh điện trên nền thép trong 32 ngày trong dung dịch NaCl 3,5 %.

Trong khoảng thời gian 27 ngày ngâm mẫu, cả hai màng sơn tĩnh điện đều bảo hòa môi trường, dẫn điện cao và trở (R_m) của màng giảm dần. Khi dung dịch điện ly ngấm qua màng sơn và tiếp xúc với lớp thụ động của 2 màng sơn từ ngày thứ 27 ngâm, giảm đồ Nyquist của cả hai màng sơn xuất hiện cung thứ 2 đặc trưng cho quá trình dịch chuyển điện tích xảy ra trên bề mặt phân chia pha giữa lớp thụ động và màng sơn. Nhưng nhanh chóng từ ngày thứ 28 đến ngày thứ 30 ngâm mẫu, điện trở của lớp thụ động kẽm-phosphat (R_{td}) giảm nhanh chóng và bắt đầu xuất hiện cung thứ 3 ở giảm đồ Nyquist của màng sơn kẽm photphat-tĩnh điện, đặc trưng cho quá trình ăn mòn nền thép của dung dịch điện ly. Điều này chứng tỏ, cấu trúc lớp kẽm photphat xốp và không sát đặc dẫn đến dung dịch điện ly tiếp xúc lớp thụ động này thì chúng nhanh chóng len lõi xâm nhập tiếp xúc với nền thép (Hình 3.34). Đối với màng sơn Zr/Ti/Mo-tĩnh điện, sau 30 ngày ngâm mẫu vẫn chưa xuất hiện bán cung thứ ba trên phổ đồ Nyquist ở Hình 3.40, chứng tỏ quá trình ăn mòn nền thép bên dưới màng sơn vẫn chưa xảy ra. Nhưng sau 32 ngày, phổ đồ Nyquist của màng sơn Zr/Ti/Mo-tĩnh điện bắt đầu xuất hiện cung thứ ba, chứng tỏ quá trình ăn mòn nền thép đã bắt đầu xảy ra. Nền thép được bảo vệ hoàn toàn trong 32 ngày đối với màng sơn Zr/Ti/Mo-tĩnh điện và 30 ngày đối với màng sơn kẽm photphat-tĩnh điện. Từ kết quả cho thấy, màng sơn Zr/Ti/Mo-tĩnh điện có khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao hơn màng sơn kẽm photphat-tĩnh điện, hay nói cách khác lớp thụ động đa kim loại Zr/Ti/Mo có khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao hơn lớp thụ động kẽm photphat. Điều này xảy ra là nhờ cấu trúc sát đặc hơn của lớp thụ động đa kim loại Zr/Ti/Mo so với lớp thụ động kẽm photphat.

Kết quả thu được điện trở lớp thụ động (R_{td}) và điện dung lớp thụ động (C_{td}) được thể hiện ở Bảng 3.14. Kết quả cho thấy tại các thời điểm đầu ngâm mẫu (trước 30 ngày), giá trị điện trở của cả hai lớp thụ động rất cao và điện dung màng rất nhỏ chứng tỏ nền thép được bảo vệ rất tốt.

Bảng 3.14. Kết quả điện trở lớp thụ động (R_{td}) và điện dung lớp thụ động (C_{td}) từ giản đồ tổng trở.

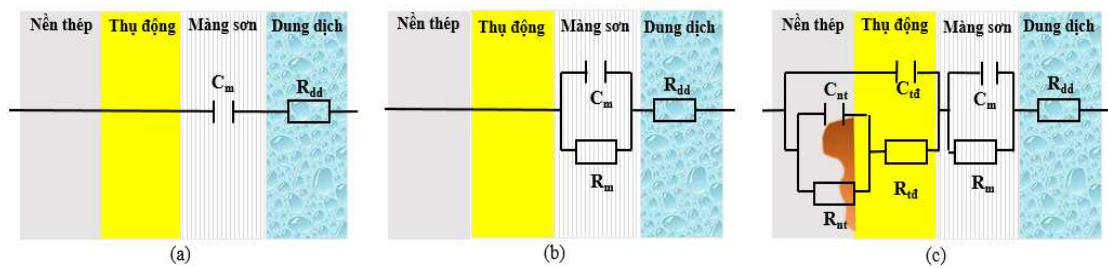
Mẫu	Thời gian thử nghiệm (ngày)	R_{td} ($\Omega.cm^2$)	C_{td} (F/cm ²)	Ghi chú
Màng sơn kẽm photphat-tính điện	27	$1,26.10^8$	$1,14.10^{-8}$	Tác nhân ăn mòn tiếp xúc lớp thụ động
	28	$9,40.10^6$	$1,12.10^{-8}$	
	29	$8,20.10^4$	$1,70.10^{-8}$	
	30	$6,00.10^2$	$2,30.10^{-6}$	Nền thép bị ăn mòn
Màng sơn Zr/Ti/Mo-tính điện	27	$1,32.10^8$	$1,24.10^{-8}$	Tác nhân ăn mòn tiếp xúc lớp thụ động
	28	$1,09.10^8$	$1,25.10^{-8}$	
	29	$6,70.10^7$	$1,53.10^{-8}$	
	30	$1,72.10^7$	$2,70.10^{-8}$	
	31	$4,00.10^6$	$9,10.10^{-7}$	
	32	$9,00.10^2$	$6,20.10^{-6}$	Nền thép bị ăn mòn



Hình 3.41. Đồ thị so sánh điện trở màng và điện dung màng với thời gian ngâm trong NaCl 3% của màng sơn kẽm photphat-tính điện và màng sơn Zr/Ti/Mo-tính điện trên nền thép.

Theo thời gian, điện trở lớp thụ động giảm dần và điện dung lớp thụ động tăng dần cho thấy khả năng bảo vệ nền thép của màng suy giảm (Hình 3.41), đến một lúc nào đó dung dịch NaCl đã thẩm thấu qua màng thụ động và tiếp xúc với nền thép, màng không thể bảo vệ nền thép thêm nữa.

Giản đồ Nyquist biểu diễn hai cung bán nguyệt gồm: vùng tần số cao đặc trưng cho mạch điện gồm điện dung màng sơn tĩnh điện (C_m) song song với điện trở màng sơn tĩnh điện (R_m) nối tiếp với điện dung màng (C_{td}) song song với điện trở màng thụ động (R_{td}), vùng tần số thấp đặc trưng cho sự hình thành lớp gỉ ăn mòn được hình thành trên bề mặt nền thép với mạch điện điện dung lớp kép (C_{nt}) song song với điện trở chuyển tiếp (R_{nt}). Chính vì vậy, sơ đồ mạch điện tương đương thể hiện Hình 3.42 là sơ đồ mạch điện thu được sau quá trình fitting mạch điện cho các giai đoạn khác nhau.



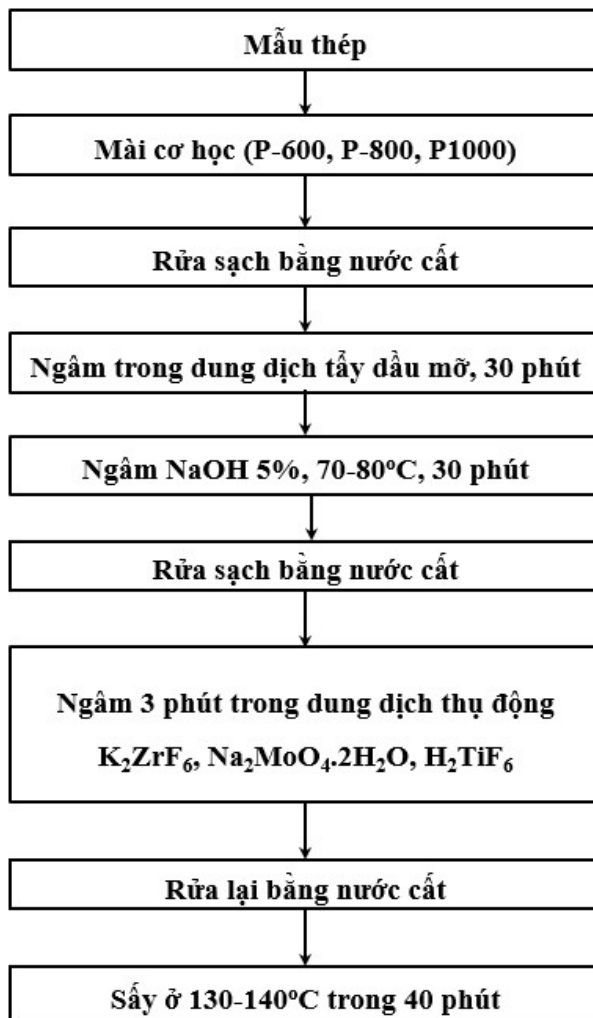
Hình 3.42. Sơ đồ mạch điện tương đương ứng với hệ nền thép/thụ động/màng sơn/dung dịch điện ly theo thời gian ngâm.

Mạch điện tương đương của màng sơn được thể hiện như Hình 3.42. Màng sơn đóng vai trò như một tụ điện thuần dung, đặc trưng bởi điện dung của lớp màng sơn C_m . Sơ đồ mạch điện tương đương gồm điện trở dung dịch R_{dd} mắc nối tiếp với một tụ điện (Hình 3.42a).

Nhưng thực tế, sơ đồ mạch điện tương đương sẽ xuất hiện điện trở màng R_m song song với điện dung màng C_m tương ứng với sơ đồ mạch tương đương như Hình 3.42b. Khi dung dịch điện ly bắt đầu tác dụng với lớp thụ động theo thời gian, thì ngoài điện trở và điện dung đặc trưng cho màng sơn còn xuất hiện thêm điện trở và điện dung của lớp kép, đặc trưng cho quá trình ăn mòn xảy ra tại giao diện giữa bề mặt lớp thụ động với màng sơn. Theo thời gian, dung dịch điện ly lại tiếp xúc với nền thép thì mạch điện tương đương như Hình 3.42c.

3.2.5 Đề xuất sơ đồ quy trình tạo lớp phủ thụ động đa kim loại Zr/Ti/Mo trên nền thép màng nhằm nâng cao khả năng bảo vệ nền thép.

Từ kết quả nghiên cứu mục 3.2.1, 3.2.4, sơ đồ quy trình tạo lớp phủ đa kim loại Zr/Ti/Mo trên nền thép được đề xuất trên Hình 3.43.



Hình 3.43. Quy trình tạo lớp thụ động Zr/Ti/Mo trên nền thép.

Thuyết minh sơ đồ quy trình:

Mẫu được mài cơ học bằng các loại giấy nhám P-600, P-800 rồi P-1000 và được rửa sạch trong dòng nước chảy. Ngâm các mẫu thép đã được xử lý cơ học vào dung dịch NaOH (10 g/L), Na₂CO₃ (8 g/L), Na₃PO₄ (12 g/L) trong 30 phút để tẩy dầu mỡ. Mẫu được rửa sạch bằng nước cất rồi tiếp tục ngâm vào NaOH 5 % nhiệt độ (70 – 80 °C) trong 30 phút với mục đích hoạt hóa bề mặt.

Tiếp theo, mẫu được rửa lại bằng nước cất (nếu chưa tiến hành quá trình thụ động thì mẫu thép được bảo quản trong acetone). Sau đó, tiến hành ngâm ngập mẫu thép trong hỗn hợp thụ động (hỗn hợp gồm 17 g/L Na₂MoO₄, 7 g/L K₂ZrF₆, 1 g/L

H_2TiF_6 và $\text{pH} = 5$) trong thời gian 3 phút. Rửa lại bằng nước cất và cuối cùng đem mẫu sấy ở nhiệt độ (130-140 °C) trong 40 phút.

Kết luận 4:

Từ những kết quả nghiên cứu về lớp thụ động đa kim loại Zr/Ti/Mo, chúng tôi có những kết luận sau:

- Đã tìm được chế độ tạo lớp màng thụ động trên nền thép, nhưng mẫu thép vào hỗn hợp thụ động 17 g/L Na_2MoO_4 , 7 g/L K_2ZrF_6 , 1 g/L H_2TiF_6 và $\text{pH} = 5$ trong 3 phút;
- Màng thụ động đã có hiệu quả trong việc nâng cao chống ăn mòn cho nền thép thể hiện qua: giảm dòng ăn mòn, chuyển thế điện cực về phía dương hơn.
- Các ảnh chụp SEM/EDX cho thấy cấu trúc khá sát chặt của lớp thụ động và xác định thành phần nguyên tố thể hiện sự có mặt của Zr/Ti/Mo trên nền thép.
- Đã nâng cao khả năng chống ăn mòn của nền thép khi phủ lớp thụ động Zr/Ti/Mo. Kết quả cho thấy chúng có khả năng bảo vệ nền thép trong thời gian dài hơn khi sử dụng lớp thụ động kẽm photphat.
- Đã xây dựng được quy trình tạo lớp phủ thụ động đa kim loại Zr/Ti/Mo trên nền thép với mục đích nâng cao khả năng chống ăn mòn.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

A. Kết luận chung:

Dựa vào mục tiêu, nội dung đề tài luận án Tiến sĩ, sau khi thực hiện và hoàn thành luận án, chúng tôi có một số kết luận sau:

1. Hệ sơn epoxy chứa ống nano đã biến tính APTS-TNTs là hệ sơn chống ăn mòn, có khả năng bảo vệ nền thép hơn màng sơn chứa ống nano TiO_2 chưa biến tính. Kết quả hệ màng sơn epoxy chứa ống nano APTS-TNTs chịu được 672 giờ trong thử nghiệm mù muối.

2. Ống nano APTS-TNTs được tổng hợp trong điều kiện tối ưu gồm 190 %KL [APTS/TNTs], 70 °C và 337 phút với hiệu suất gần 5,72 %KL. Ống nano APTS-TNTs thu được có đường kính từ 10-15 nm, chiều dài 100-150 nm, dạng anatase và diện tích bề mặt riêng ($188 \text{ m}^2/\text{g}$).

3. Đã đánh giá được khả năng phân tán của ống nano APTS-TNTs trong dung môi và trong epoxy tốt hơn ống nano TiO_2 chưa biến tính nhờ có sự hình thành liên kết hóa học giữa nhóm amin của ống nano APTS-TNTs với nhóm epoxy của nhựa nền.

4. Xác định được độ bám dính của cả 2 hệ màng đều đạt chuẩn, độ bền uốn và độ bền va đập của màng sơn epoxy chứa APTS- TNTs lớn hơn màng sơn epoxy chứa TNTs. Tuy nhiên, độ cứng của màng sơn epoxy chứa TNTs lớn hơn. Đồng thời, xác định được tính chất nhiệt của màng sơn epoxy chứa ống APTS-TNTs tốt hơn hệ màng sơn epoxy chứa ống nano TNTs.

5. Lớp thụ động đa kim loại Ti/Zr/Mo đã được chứng minh có khả năng nâng cao chống ăn mòn của nền thép. Kết quả nghiên cứu cho thấy lớp thụ động Ti/Zr/Mo có khả năng bảo vệ nền thép trong thời gian thử nghiệm mù muối dài hơn khi sử dụng lớp thụ động kẽm photphat nhờ cấu trúc sít chặt của lớp thụ động này. Đã xác định thành phần nguyên tố thể hiện sự có mặt của Zr/Ti/Mo trên nền thép

6. Lớp màng thụ động Ti/Zr/Mo được hình thành bằng cách nhúng mẫu thép vào hỗn hợp thụ động gồm 17 g/L Na_2MoO_4 , 7 g/L K_2ZrF_6 , 1 g/L H_2TiF_6 và pH = 5. Màng thụ động đã có hiệu quả trong việc nâng cao chống ăn mòn cho nền thép thể hiện qua: giảm dòng ăn mòn, chuyển thế điện cực về phía dương hơn.

B. Những đóng góp mới của luận án

1. Đề xuất được 01 quy trình tạo hệ sơn epoxy chống ăn mòn sử dụng chất gia cường ống nano TiO_2 biến tính bằng APTS với các thông số kỹ thuật đã được tối ưu hóa. Theo tra cứu tài liệu, đây là công trình nghiên cứu đầu tiên sử dụng ống nano APTS-TNTs nhằm nâng cao khả năng bảo vệ nền thép của hệ sơn epoxy trong nước cũng như trên thế giới.

2. Đề xuất được 01 quy trình tạo lớp phủ thụ động đa kim loại Zr/Ti/Mo trên bề mặt nền thép với các thông số kỹ thuật đã được tối ưu hóa, thay thế lớp phủ cromat (VI).

C. Kiến nghị về những nghiên cứu tiếp theo

1. Cần nghiên cứu mở rộng sản xuất hệ sơn epoxy/ ống nano APTS-TiO₂ ở quy mô pilot để lập cơ sở cho việc chuyển giao công nghệ và ứng dụng vào thực tiễn. Nghiên cứu sâu hơn, theo định hướng sử dụng loại vật liệu này để chế tạo hệ sơn tự làm sạch, hệ pin mặt trời... cần được tiếp tục đầu tư nghiên cứu để tạo ra những sản phẩm mới đáp ứng cho nhu cầu xã hội trong thời gian tới.

2. Cần nghiên cứu cơ chế hình thành màng thụ động, để có biện pháp điều chỉnh phù hợp nhằm nâng cao hơn nữa khả năng thụ động của màng trên nền thép.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. **Duong Thi Hong Phan**, Le Minh Duc, Dao Hung Cuong, Synthesis and mechanical properties of (3-aminopropyl triethoxysilane) grafted TiO_2 – epoxy nanocomposites, *Tạp chí Hóa học*, 4E2355, 272-277 (2017).
2. **Duong Thi Hong Phan**, Le Minh Duc, Dao Hung Cuong, Modification of TiO_2 nanotubes with organic silane for high anticorrosion of epoxy coating, *Tạp chí Hóa học*, 5E3455, 405-410 (2017).
3. **Duong Thi Hong Phan**, Le Minh Duc, Dao Hung Cuong, Protection of steel JISG 3141 with chromium-free conversion coating based on inorganic salt (Zr/Ti/Mo), *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, vol.55 (5B), 57-65 (2017).
4. **Duong Thi Hong Phan**, Le Minh Duc, Dao Hung Cuong, Corrosion resistance and mechanical properties of TiO_2 nanotubes / epoxy coating on steel SPCC-JISG 3141, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, vol.55 (5B), 203-209 (2017).
5. **Duong Thi Hong Phan**, Nguyen Tien Dung, Le Minh Duc, Dao Hung Cuong, Nghiên cứu lớp thụ động ức chế ăn mòn đa kim loại Zr/Ti/Mo trên nền thép, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ ĐHQĐN*, 07(116), 62-66 (2017).
6. **Hong Phan Duong**, Minh Duc Le, Hung Cuong Dao and Chia-Yun, Surface modification of TiO_2 nanotubes by grafting with APTS coupling agents, *Mater.Res.Express*, Vol. 4:105043, 1-9 (2017), (SCIE, IF 1.068).
7. **Hong Phan Duong**, Chia-Hsiang Hung, Hung Cuong Dao, Minh Duc Le and Chia-Yun Chen, Modification of TiO_2 nanotubes with 3-aminopropyl triethoxysilane and its performances in nanocomposite, *New J. Chem*, Vol.42, 8745-8751 (2018), (SCI, IF 3.269).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Corrosion: Understanding the Basics - ASM International, <https://www.asminternational.org/>, ngày truy cập: 05/11/2015.
- [2] Cost of Corrosion Study - NACE, <https://www.nace.org/resources/>, ngày truy cập: 24/12/2015.
- [3] Al-Turaif H.A. (2011). "Effect of TiO₂ surface treatment on the mechanical properties of cured epoxy resin". *J Coat Technol Res*, 8(6), 727.
- [4] Balaskas A.C., Kartsonakis I.A., Tziveleka L.-A. (2012). "Improvement of anti-corrosive properties of epoxy-coated AA 2024-T3 with TiO₂ nanocontainers loaded with 8-hydroxyquinoline". *Prog Org Coat*, 74(3), 418–426.
- [5] Chatterjee A. and Islam M.S. (2008). "Fabrication and characterization of TiO₂–epoxy nanocomposite". *Mater Sci Eng A*, 487(1–2), 574–585.
- [6] Linsebigler A.L., Lu G., and Yates J.T. (1995). "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results". *Chem Rev*, 95(3), 735–758.
- [7] O'Regan B. and Grätzel M. (1991). "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films". *Nature*, 353(6346), 737.
- [8] Kim J.-Y., Sekino T., Park D.J. (2011). "Morphology modification of TiO₂ nanotubes by controlling the starting material crystallite size for chemical synthesis". *J Nanoparticle Res*, 13(6), 2319–2327.
- [9] Ding B., Kim C.K., Kim H.Y.(2004). "Titanium diTG nanofibers prepared by using electrospinning method". *Fibers Polym*, 5(2), 105–109.
- [10] El Saeed A.M., Fattah M.A.E., and Dardir M.M. (2015). "Synthesis and characterization of titanium oxide nanotubes and its performance in epoxy nanocomposite coating". *Prog Org Coat*, 78, 83–89.
- [11] Chen X. and Mao S.S. (2007). "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications". *Chem Rev*, 107(7), 2891–2959.
- [12] Goonasekera C.S., Jack K.S., Cooper-White J.J. (2013). "Attachment of poly(acrylic acid) to 3-aminopropyltriethoxysilane surface-modified hydroxyapatite". *J Mater Chem B*, 1(42), 5842–5852.
- [13] Heller D.K., Fahrenholtz W.G., and O'Keefe M.J. (2009). "The Effect of Phosphate Source on the Post-treatment of Cerium Based Conversion Coatings on Al 2024-T3 and its Correlation to Corrosion Performance". *ECS Trans*, 16(43), 47–60.

- [14] Howarter J.A. and Youngblood J.P. (2006). "Optimization of Silica Silanization by 3-Aminopropyltriethoxysilane". *Langmuir*, 22(26), 11142–11147.
- [15] Hsu L.-Y. and Chein H.-M. (2007). "Evaluation of nanoparticle emission for TiO₂ nanopowder coating materials". *J Nanoparticle Res*, 9(1), 157–163.
- [16] Brown G.E., Henrich V.E., Casey W.H. (1999). Metal Oxide Surfaces and Their Interactions with Aqueous Solutions and Microbial Organisms. *Chem Rev*, 99(1), 77–174.
- [17] Cường H.L.H., Diệu T.V., Thành N.Đ. (2017). "Nghiên cứu ảnh hưởng của nanosilica đến tính chất cơ học của màng polyme epoxy DER 671X75". *Vietnam J Chem*, 55(1), 12.
- [18] Zhang X., Wang F., and Du Y. (2007). "Effect of nano-sized titanium powder addition on corrosion performance of epoxy coatings". *Surf Coat Technol*, 201(16), 7241–7245.
- [19] Lin J., Siddiqui J.A., and Ottenbrite R.M. (2001). "Surface modification of inorganic oxide particles with silane coupling agent and organic dyes". *Polym Adv Technol*, 12(5), 285–292.
- [20] Oleksy M., Szwarc-Rzepka K., Heneczowski M. (2014). "Epoxy Resin Composite Based on Functional Hybrid Fillers". *Materials*, 7(8), 6064–6091.
- [21] RoHS 10 Restricted Substances. <https://www.rohsguide.com/rohs-substances.htm>, ngày truy cập: 04/05/2016.
- [22] Albert R.E. (1994). "Carcinogen Risk Assessment in the U.S. Environmental Protection Agency". *Crit Rev Toxicol*, 24(1), 75–85.
- [23] Le Minh Duc, Nguyen Thi Huong, Duong Thi Hong Phan, Vu Quoc Trung và Dao Hung Cuong, "Improve the corrosion resistance Ti, Mo", *Tạp chí KH và CN, Viện Hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam*, Tập 53-Số 4A, 80-86, 2015 (2nd International Workshop on Corrosion and Protection of Materials 26-29 October 2015, Ha Noi, Viet Nam).
- [24] Tô Thị Xuân Hằng, Nguyễn Tuấn Dung, Trịnh Anh Trúc và Vũ Kế Oánh (2003). "Nghiên cứu tác dụng của các photphat và photphonat hữu cơ trong màng sơn lót bảo vệ chống ăn mòn". *Tuyển tập Hội nghị Hóa học toàn quốc lần thứ 4*, tr. 106-113.
- [25] Pazokifard S., Mirabedini S.M., Esfandeh M. (2012). "Silane grafting of TiO₂ nanoparticles: dispersibility and photoactivity in aqueous solutions". *Surf Interface Anal*, 44(1), 41–47.

- [26] Lunder O., Simensen C., Yu Y. (2004). "Formation and characterisation of Ti–Zr based conversion layers on AA6060 aluminium". *Surf Coat Technol*, 184(2), 278–290.
- [27] Moellmann J., Ehrlich S., Tonner R. (2012). "A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications". *J Phys Condens Matter*, 24(42), 424206.
- [28] Ou H. and Lo S. (2007). Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. *Sep Purif Technol*, 58(1), 179–191.
- [29] Seo H.-K., Kim G.-S., Ansari S.G. (2008). A study on the structure/phase transformation of titanate nanotubes synthesized at various hydrothermal temperatures. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 92(11), 1533–1539.
- [30] Sreekantan S. and Wei L.C. (2010). Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method. *J Alloys Compd*, 490(1–2), 436–442.
- [31] Kiatkittipong K., Scott J., and Amal R. (2011). Hydrothermally Synthesized Titanate Nanostructures: Impact of Heat Treatment on Particle Characteristics and Photocatalytic Properties. *ACS Appl Mater Interfaces*, 3(10), 3988–3996.
- [32] Sun K.C., Qadir M.B., and Jeong S.H. (2014). Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes and their application as an over-layer for dye-sensitized solar cells. *RSC Adv*, 4(44), 23223.
- [33] Liu N., Chen X., Zhang J. (2014). A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catal Today*, 225, 34–51.
- [34] Zwilling V., Darque-Ceretti E., Boutry-Forveille A. (1999). Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surf Interface Anal*, 27(7), 629–637.
- [35] Gong D., Grimes C.A., Varghese O.K. (2001). Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *J Mater Res*, 16(12), 3331–3334.
- [36] Liang Y., Guan Z.-C., Wang H.-P. (2017). Enhanced photoelectrochemical anticorrosion performance of WO₃/TiO₂ nanotube composite films formed by anodization and electrodeposition. *Electrochem Commun*, 77, 120–123.
- [37] Roy P., Berger S., and Schmuki P. (2011). TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angew Chem Int Ed*, 50(13), 2904–2939.
- [38] Mor G.K., Varghese O.K., Paulose M. (2006). A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 90(14), 2011–2075.

- [39] Brnardić I., Huskić M., Umek P. (2013). Sol–gel functionalization of sodium TiO₂ nanotubes and nanoribbons with aminosilane molecules. *Ceram Int*, 39(8), 9459–9464.
- [40] Shen G.X., Chen Y.C., and Lin C.J. (2005). Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol–gel method. *Thin Solid Films*, 489(1), 130–136.
- [41] Li Z., Hou B., Xu Y. (2005). Comparative study of sol–gel-hydrothermal and sol–gel synthesis of titania–silica composite nanoparticles. *J Solid State Chem*, 178(5), 1395–1405.
- [42] Chen X. and Mao S.S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem Rev*, 107(7), 2891–2959.
- [43] Fattakhova-Rohlfing D., Zaleska A., and Bein T. (2014). Three-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials. *Chem Rev*, 114(19), 9487–9558.
- [44] Bavykin D.V., Parmon V.N., Lapkin A. (2004). The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. *J Mater Chem*, 14(22), 3370.
- [45] Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A. (1998). Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, 14(12), 3160–3163.
- [46] Yu J. and Yu H. (2006). Facile synthesis and characterization of novel nanocomposites of titanate nanotubes and rutile nanocrystals. *Mater Chem Phys*, 100(2), 507–512.
- [47] Poudel B., Wang W.Z., Dames C. (2005). Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires. *Nanotechnology*, 16(9), 1935.
- [48] Guo Y., Lee N.-H., Oh H.-J. (2007). Structure-tunable synthesis of titanate nanotube thin films via a simple hydrothermal process. *Nanotechnology*, 18(29), 295608.
- [49] Tsai C.-C. and Teng H. (2004). Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment. *Chem Mater*, 16(22), 4352–4358.
- [50] Maggos T., Bartzis J.G., Liakou M. (2007). Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: A real scale study. *J Hazard Mater*, 146(3), 668–673.
- [51] Guarino M., Costa A., and Porro M. (2008). Photocatalytic TiO₂ coating—to reduce ammonia and greenhouse gases concentration and emission from animal husbandries. *Bioresour Technol*, 99(7), 2650–2658.

- [52] Wolfrum E.J., Huang J., Blake D.M. (2002). Photocatalytic Oxidation of Bacteria, Bacterial and Fungal Spores, and Model Biofilm Components to Carbon Dioxide on Titanium Dioxide-Coated Surfaces. *Environ Sci Technol*, 36(15), 3412–3419.
- [53] Kyung H., Lee J., and Choi W. (2005). Simultaneous and Synergistic Conversion of Dyes and Heavy Metal Ions in Aqueous TiO₂ Suspensions under Visible-Light Illumination. *Environ Sci Technol*, 39(7), 2376–2382.
- [54] Yun H.-G., Park J.H., Bae B.-S. (2011). Dye-sensitized solar cells with TiO₂ nano-particles on TiO₂ nano-tube-grown Ti substrates. *J Mater Chem*, 21(11), 3558.
- [55] Roy P., Albu S.P., and Schmuki P. (2010). TiO₂ nanotubes in dye-sensitized solar cells: Higher efficiencies by well-defined tube tops. *Electrochem Commun*, 12(7), 949–951.
- [56] Ohsaki Y., Masaki N., Kitamura T. (2005). Dye-sensitized TiO₂ nanotube solar cells: fabrication and electronic characterization. *Phys Chem Chem Phys*, 7(24), 4157.
- [57] Qiu J., Zhang S., and Zhao H. (2011). Recent applications of TiO₂ nanomaterials in chemical sensing in aqueous media. *Sens Actuators B Chem*, 160(1), 875–890.
- [58] Rodger Talbert (2008). "*Paint technology handbook*", CRC Press Taylor & Francis Group, 61-63.
- [59] Weng C.-J., Huang J.-Y., Huang K.-Y. (2010). Advanced anticorrosive coatings prepared from electroactive polyimide–TiO₂ hybrid nanocomposite materials. *Electrochimica Acta*, 55(28), 8430–8438.
- [60] Radhakrishnan S., Siju C.R., Mahanta D., (2009). Conducting polyaniline–nano-TiO₂ composites for smart corrosion resistant coatings. *Electrochimica Acta*, 54(4), 1249–1254.
- [61] Yu D., Wang J., Tian J. (2013). Preparation and characterization of TiO₂/ZnO composite coating on carbon steel surface and its anticorrosive behavior in seawater. *Compos Part B Eng*, 46, 135–144.
- [62] Li Z., Ma L., Gan M. (2013). Synthesis and anticorrosion performance of poly(2,3-dimethylaniline)–TiO₂ composite. *Prog Org Coat*, 76(9), 1161–1167.
- [63] Pinto D., Bernardo L., Amaro A. (2015). Mechanical properties of epoxy nanocomposites using titanium dioxide as reinforcement – A review. *Constr Build Mater*, 95, 506–524.
- [64] Zhao J., Milanova M., Warmoeskerken M.M.C.G. (2012). "Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents". *Colloids Surf Physicochem Eng Asp*, 413, 273–279.

- [65] Wang C., Mao H., Wang C. (2011). "Dispersibility and Hydrophobicity Analysis of Titanium Dioxide Nanoparticles Grafted with Silane Coupling Agent". *Ind Eng Chem Res*, 50(21), 11930–11934.
- [66] Toh-Ae P., Junhasavasdikul B., Lopattananon N. (2013). "Surface Modification of TiO₂ Nanoparticles by Grafting with Silane Coupling Agent". *Adv Mater Res*, 844, 276–279.
- [67] Shafi K.V.P.M., Ulman A., Yan X. (2001). "Sonochemical Preparation of Silane-Coated Titania Particles". *Langmuir*, 17(5), 1726–1730.
- [68] Salon M.-C.B. and Belgacem M.N. (2011). "Hydrolysis-Condensation Kinetics of Different Silane Coupling Agents". *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem*, 186(2), 240–254.
- [69] Sabzi M., Mirabedini S.M., Zohuriaan-Mehr J. (2009). "Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating". *Prog Org Coat*, 65(2), 222–228.
- [70] Qiao B., Wang T.-J., Gao H. (2015). "High density silanization of nano-silica particles using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES)". *Appl Surf Sci*, 351, 646–654.
- [71] Ngô Duy Cường (2004), “*Hóa học các hợp chất cao phân tử*”, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [72] Ellis B., ed. (1993), "*Chemistry and Technology of Epoxy Resins*", Springer Netherlands, Dordrecht.
- [73] Bhatnagar M.S. (1993). "*Epoxy Resins from 1980 to Date. Part I*". *Polym-Plast Technol Eng*, 32(1–2), 53–113.
- [74] Nguyễn Việt Bắc (2000), “*Vật liệu và chất tạo màng bảo vệ*”, Giáo trình cao học, Trung tâm Khoa học Kỹ thuật – Công nghệ Quân sự, Bộ Quốc phòng, tr 24-60.
- [75] Chen Q. and Yakovlev N.L. (2010). "Adsorption and interaction of organosilanes on TiO₂ nanoparticles". *Appl Surf Sci*, 257(5), 1395–1400.
- [76] Kango S., Kalia S., Celli A. (2013). "Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review". *Prog Polym Sci*, 38(8), 1232–1261.
- [77] Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A. (1999). "Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing". *Adv Mater*, 11(15), 1307–1311.
- [78] Braun J.H., Baidins A., and Marganski R.E. (1992). "TiO₂ pigment technology: a review". *Prog Org Coat*, 20(2), 105–138.

- [79] Lenz D.M., Delamar M., and Ferreira C.A. (2003). "Application of polypyrrole/TiO₂ composite films as corrosion protection of mild steel". *J Electroanal Chem*, 540(Supplement C), 35–44.
- [80] Kobayashi K. and Takewaka K. (1984). "Experimental studies on epoxy coated reinforcing steel for corrosion protection". *Int J Cem Compos Lightweight Concr*, 6(2), 99–116.
- [81] Jain S.K., Gupta R., and Chandra S. (1998). "Evaluation of acoustical characteristics of ultrasonic transducer backing materials at high hydrostatic pressures". *Ultrasonics*, 36(1), 37–40.
- [82] El-Tantawy F. and Sung Y.K. (2004). "A novel ultrasonic transducer backing from porous epoxy resin–titanium–silane coupling agent and plasticizer composites". *Mater Lett*, 58(1), 154–158.
- [83] Trịnh Anh Trúc, Nguyễn Thùy Dương, Tô Thị Xuân Hằng (2009). "Tổng hợp Nano Silica Hybrid sử dụng như chất ức chế ăn mòn cho lớp phủ hữu cơ trên thép Cacbon", *Tạp chí Hóa học*, T.47 (4A), 738-741.
- [84] Huỳnh Lê Huy Cường, Trần Vĩnh Diệu, Nguyễn Đắc Thành, Đoàn Thị Yến Oanh (2017). "Nghiên cứu ảnh hưởng của nanosilica đến tính chất cơ học của màng polyme epoxy DER 671X75". *Tạp chí Hóa học*, 55(1), 11-18.
- [85] Vũ Phước Giang, Vũ Kế Oánh., Trịnh Anh Trúc và cộng sự (2015). "Khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép cacbon của màng sơn epoxy giàu kẽm kết hợp với ống nano cacbon". *Tạp chí Hóa học*, 53(4), 461–467.
- [86] Vũ Phước Giang, Nguyễn Thị Kim Cúc, Vũ Kế Oánh. và cộng sự (2016). "Ảnh hưởng của nanocompozit CNT/ZnO đến khả năng bảo vệ của màng sơn polyuretan dưới bức xạ của tia tử ngoại". *Tạp chí Hóa học*, 54(3), 349.
- [87] Quốc Bình B., Qingdong Z., và Qiongyu Z (2015). "Chế tạo, đặc tính và tính chất chống ăn mòn của composite nền epoxy chứa bentonite hữu cơ, bột ZnO có cỡ hạt dưới micrometer". *Tạp Chí Khoa Học Và Công Nghệ*, 52(1), 101–113.
- [88] Tô Thị Xuân Hằng, Trịnh Anh Trúc và Nguyễn Tuấn Dung (2010). "Chế tạo lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn cho thép than thiện môi trường trên cơ sở epoxy và clay mang cation Ce³⁺". *Tạp chí hóa học*, T48 (4A): tr. 291-296.
- [89] Tô Thị Xuân Hằng, Nguyễn Thùy Dương, Nguyễn Anh Sơn và Trịnh Anh Trúc (2014). "Tổng hợp hydrotalcit biến tính bằng stearat và ứng dụng trong lớp phủ epoxy". *Tạp chí hóa học*, 52(3): tr. 363-366.
- [90] Tô Thị Xuân Hằng, Nguyễn Tuấn Dung, Trịnh Anh Trúc (2010). "Nghiên cứu biến tính tro bay bằng silan và ứng dụng trong chế tạo màng sơn epoxy bảo vệ chống ăn mòn cho thép cacbon". *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, T48 (3A): tr. 95-102.

- [91] Mahulikar.P.P, Rajendra. S.T, Hundiware.D.G (2011). "Performance of Polyaniline/ TiO₂ nanocomposites in Epoxy for corrosion resistant coatings", *Iranian Polymer Journal*, 20(5), 367-376.
- [92] Plueddemann E.P. (1991). "*Chemistry of Silane Coupling Agents. Silane Coupling Agents*". Springer, Boston, MA, 31–54.
- [93] Hoyer P. (1996). "Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array". *Langmuir*, 12(6), 1411–1413.
- [94] Siddiquey I.A., Ukaji E., Furusawa T. (2007). "The effects of organic surface treatment by methacryloxypropyltrimethoxysilane on the photostability of TiO₂". *Mater Chem Phys*, 105(2–3), 162–168.
- [95] Trịnh Xuân Sén (2006), "*Ăn mòn và bảo vệ kim loại*", NXB Đại học quốc gia Hà Nội.
- [96] Nguyễn Thị lê Hiền, Trịnh Anh Trúc, Vũ Kế Oanh và Đinh Thị Mai Thanh, (2007). "Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ lót epoxy chứa polypyrrol". *Tạp chí Hóa học*, T46 (3): Tr. 326-331.
- [97] Tô Thị Xuân Hằng, (2001). "Bảo vệ chống ăn mòn cho thép bằng kết hợp etyloctodexylphosphonat với các photphat hữu cơ". *Tạp chí khoa học và công nghệ*, T.38 (1): Tr. 27-33.
- [98] Tô Thị Xuân Hằng, Trịnh Anh Trúc và Bùi Thị An, (2001). "Tăng khả năng ức chế ăn mòn thép cacbon trong dung dịch NaCl 3% của 8-hydroquinolin bằng axit aminotrimetylphosphonic". *Tạp chí hóa học*, T.39 (1): Tr.31-33.
- [99] Tô Thị Xuân Hằng, Nguyễn Tuấn Dung, Trịnh Anh Trúc và Vũ Kế Oánh (2009). "Nghiên cứu tác dụng của các phosphat và photphonat hữu cơ trong màng sơn lót bảo vệ chống ăn mòn". *Tuyển tập Hội nghị Hóa học toàn quốc lần thứ 4*, tr. 106-113
- [100] Tô Thị Xuân Hằng, Trịnh Anh Trúc, Nguyễn Tuấn Dung và Vũ Kế Oánh, (2006). "Nghiên cứu sử dụng ức chế ăn mòn photphat và photphat hữu cơ thay thế một phần cromat kẽm trong sơn lót". *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, T.44 (5): tr.69-75.
- [101] Vũ Đình Huy, Trần Thị Lan Anh, (2007). "Ức chế ăn mòn thép đường ống trong dung dịch nước trung tính và kiềm tại các nhiệt độ khác nhau bởi Natri Molipdat". *Tạp chí phát triển Khoa học và Công nghệ*, T.10 (6): tr: 41-48.
- [102] Lê Minh Đức (2016). "Nâng cao khả năng chống ăn mòn của lớp phủ hữu cơ bằng lớp biến tính chứa Zr, Ti". *Tạp chí Khoa học Công nghệ ĐHQĐN*, 1(110): tr.29-33.
- [103] Đặng Quyết Thắng, "*Tổng hợp nano oxit kẽm và nghiên cứu khả năng ứng dụng trong lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn thép (2014)*". Mã số: 60440113, Luận văn Tiến sĩ Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.

- [104] Mohammad Hosseini R., Sarabi A.A., Eivaz Mohammadloo H. (2014). "The performance improvement of Zr conversion coating through Mn incorporation: With and without organic coating". *Surf Coat Technol*, 258(Supplement C), 437–446.
- [105] Yoganandan G., Pradeep Premkumar K., and Balaraju J.N. (2015). "Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium–cerium conversion coating developed on AA2024 alloy". *Surf Coat Technol*, 270(Supplement C), 249–258.
- [106] Jiang X., Guo R., and Jiang S. (2015). "Microstructure and corrosion resistance of Ce–V conversion coating on AZ31 magnesium alloy". *Appl Surf Sci*, 341(Supplement C), 166–174.
- [107] Santa Coloma P., Izagirre U., Belaustegi Y. (2015). "Chromium-free conversion coatings based on inorganic salts (Zr/Ti/Mn/Mo) for aluminum alloys used in aircraft applications". *Appl Surf Sci*, 345, 24–35.
- [108] SPCC Datasheet, Chemical composition, Standards and Properties: SteelJIS., <http://www.steeljis.com/>, ngày truy cập: 05/07/2016.
- [109] Nkuzinna O.C., Menkiti M.C., Onukwuli O.D. (2014). "Application of Factorial Design of Experiment for Optimization of Inhibition Effect of Acid Extract of *Gnetum africana* on Copper Corrosion". *Nat Resour*, 2014.
- [110] Beltrán-Heredia J., Sánchez-Martín J., and Solera-Hernández C. (2009). "Removal of sodium dodecyl benzene sulfonate from water by means of a new tannin-based coagulant: Optimisation studies through design of experiments". *Chem Eng J*, 153(1), 56–61.
- [111] Nguyễn Cảnh, Nguyễn Đình Soa (1994), "*Tối ưu hoá thực nghiệm trong hoá học và kỹ thuật hoá học*", Trường Đại học kỹ thuật - TP Hồ Chí Minh.
- [112] Thorne A., Kruth A., Tunstall D. (2005). "Formation, Structure, and Stability of Titanate Nanotubes and Their Proton Conductivity". *J Phys Chem B*, 109(12), 5439–5444.
- [113] Titanium(IV) oxide, anatase 637254. Sigma-Aldrich. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/637254>, truy cập ngày 11/08/2016.
- [114] Cerit A., Marti M.E., Soydal U. (2016). "Effect of Modification with Various Epoxide Compounds on Mechanical, Thermal, and Coating Properties of Epoxy Resin". *Int J Polym Sci*, 2016, 1–13.
- [115] Dugas V. and Chevalier Y. (2011). "Chemical Reactions in Dense Monolayers: In Situ Thermal Cleavage of Grafted Esters for Preparation of Solid Surfaces Functionalized with Carboxylic Acids". *Langmuir*, 27(23), 14188–14200.

- [116] Mueller R., Kammler H.K., Wegner K.(2003). "OH Surface Density of SiO₂ and TiO₂ by Thermogravimetric Analysis". *Langmuir*, 19(1), 160–165.
- [117] Zhao J., Milanova M., Warmoeskerken M.M.C.G. (2012). "Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents". *Colloids Surf Physicochem Eng Asp*, 413, 273–279.
- [118] Zhao J., Milanova M., Warmoeskerken M.M.C.G. (2012). "Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents". *Colloids Surf Physicochem Eng Asp*, 413(Supplement C), 273–279.
- [119] Simon A., Cohen-Bouhacina T., Porté M.C. (2002). "Study of Two Grafting Methods for Obtaining a 3-Aminopropyltriethoxysilane Monolayer on Silica Surface". *J Colloid Interface Sci*, 251(2), 278–283.
- [120] Max J.-J. and Chapados C. (2011). "Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. V. A sea of OH₄ of C_{2v} symmetry". *J Chem Phys*, 134(16), 164502.
- [121] Xue B., Ogata K., and Toyota A. (2008). "Synthesis of novel bi-functional copolymer bearing sterically hindered phenol and hindered amine groups via ring-opening metathesis polymerization". *Chin J Polym Sci*, 26(05), 525–531.
- [122] Ha S.R., Ryu S.H., Park S.J. (2007). "Effect of clay surface modification and concentration on the tensile performance of clay/epoxy nanocomposites". *Mater Sci Eng A*, 448(1), 264–268.
- [123] Vives S. and Meunier C. (2008). "Influence of the synthesis route on sol-gel SiO₂-TiO₂ (1:1) xerogels and powders". *Ceram Int*, 34(1), 37–44.
- [124] Ukaji E., Furusawa T., Sato M. (2007). "The effect of surface modification with silane coupling agent on suppressing the photo-catalytic activity of fine TiO₂ particles as inorganic UV filter". *Appl Surf Sci*, 254(2), 563–569.
- [125] Ma P.-C., Zheng Q.-B., Mäder E. (2012). "Behavior of load transfer in functionalized carbon nanotube/epoxy nanocomposites". *Polymer*, 53(26), 6081–6088.
- [126] Khatake S.M., Mathe V.L., and Joshi G.M. (2015). "Grafting of Amine-Functionalized Multiwall Carbon Nanotubes with Free Acid Anhydride in Carboxylic Acid Modified Epoxy". *Polym-Plast Technol Eng*, 54(8), 851–860.
- [127] Ramezanzadeh B. and Attar M.M. (2011). "Studying the effects of micro and nano sized ZnO particles on the corrosion resistance and deterioration behavior of an epoxy-polyamide coating on hot-dip galvanized steel". *Prog Org Coat*, 71(3), 314–328.

- [128] Ngô Phú Trù (1995). "Kỹ thuật chế biến và gia công cao su", Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 157-161.
- [129] Yu Z., Di H., Ma Y. (2015). "Fabrication of graphene oxide–alumina hybrids to reinforce the anti-corrosion performance of composite epoxy coatings". *Appl Surf Sci*, 351, 986–996.
- [130] Trương Ngọc Liên (2000), "*Điện hoá lý thuyết*", NXB KHKT, Hà Nội.
- [131] Hui Cang, Wenyan Shi, Jinling Shao, Qi Xu (2012), "Study of Stevia rebaudiana leaves as green corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid by electrochemical techniques", *Int. J. Electrochem. Sci*, 7, 3726-3736.
- [132] Sudhish K. Shukla, M. A. Quraishi, Eno E. Ebenso (2011), "Adsorption and corrosion inhibition properties of cefadroxil on mild steel in hydrochloric acid", *Int. J. Electrochem, Sci*, 6, 2912-2931.
- [133] Z. Tao, W. He, S. Wang, S. Zhang, G. Zhou (2013), "Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in 0.5 M H₂SO₄ solution by some triazol compound", *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22, 774-781.
- [134] Walter G.W. (1986). "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals". *Corros Sci*, 26(9), 681–703.
- [135] Liu J., Yu Q., Yu M. (2018). "Silane modification of titanium dioxide-decorated graphene oxide nanocomposite for enhancing anticorrosion performance of epoxy coatings on AA-2024". *J Alloys Compd*, 744, 728–739.
- [136] Sørensen P.A., Kiil S., Dam-Johansen K. (2009). "Anticorrosive coatings: a review". *J Coat Technol Res*, 6(2), 135–176.
- [137] Qiao Y., Li W., Wang G.(2015). "Application of ordered mesoporous silica nanocontainers in an anticorrosive epoxy coating on a magnesium alloy surface". *RSC Adv*, 5(59), 47778–47787.
- [138] Kalendova A., Veselý D., and Kalenda P. (2006). "A study of the effects of pigments and fillers on the properties of anticorrosive paints". *Pigment Resin Technol*, 35(2), 83–94.
- [139] Derradji M., Ramdani N., Zhang T. (2016). "Effect of silane surface modified titania nanoparticles on the thermal, mechanical, and corrosion protective properties of a bisphenol-A based phthalonitrile resin". *Prog Org Coat*, 90, 34–43.
- [140] Thi Xuan Hang T., Truc T.A., Nam T.H. (2007). "Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified clay". *Surf Coat Technol*, 201(16), 7408–7415.

- [141] Liu X., Xiong J., Lv Y. (2009). "Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS". *Prog Org Coat*, 64(4), 497–503.
- [142] Yi A., Li W., Du J. (2012). "Preparation and properties of chrome-free colored Ti/Zr based conversion coating on aluminum alloy". *Appl Surf Sci*, 258(16), 5960–5964.
- [143] Ishizaki T., Masuda Y., and Teshima K. (2013). "Composite film formed on magnesium alloy AZ31 by chemical conversion from molybdate/phosphate/fluorinate aqueous solution toward corrosion protection". *Surf Coat Technol*, 217, 76–83.
- [144] Nordlien J.H., Walmsley J.C., Østerberg H. (2002). "Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium". *Surf Coat Technol*, 153(1), 72–78.
- [145] Tarka K. (2015), "*Corrosion of painted galvanized steel pretreated with Zr-based thin films*", Chalmers University of Technology.
- [146] Zhan W., Liu X., and OuYang G. (2016). "Film-forming mechanism and properties of Ti/Zr/Mo colored conversion coating prepared on aluminum alloy". *Int J Precis Eng Manuf-Green Technol*, 3(3), 297–302.
- [147] Schroeder T., Zegenhagen J., Magg N. (2004). "Formation of a faceted MoO₂ epilayer on Mo(112) studied by XPS, UPS and STM". *Surf Sci*, 552(1), 85–97.
- [148] Adhikari S., Unocic K.A., Zhai Y. (2011). "Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment". *Electrochimica Acta*, 56(4), 1912–1924.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1. Cách pha dung dịch APTS

Tỉ lệ % khối lượng APTS/TNTs 100, 150 và 200 % kl (3g ống nano TiO₂)

APTS	Tính chất
Độ tinh khiết	99%
Nhiệt độ sôi	217°C
Khối lượng riêng	0,946 g/ml

100 %kl APTS/TNTs: lấy 3,2 ml dung dịch APTS trong dung dịch chứa 3g ống nano TiO₂ tương đương 100 %kl APTS/TNTs

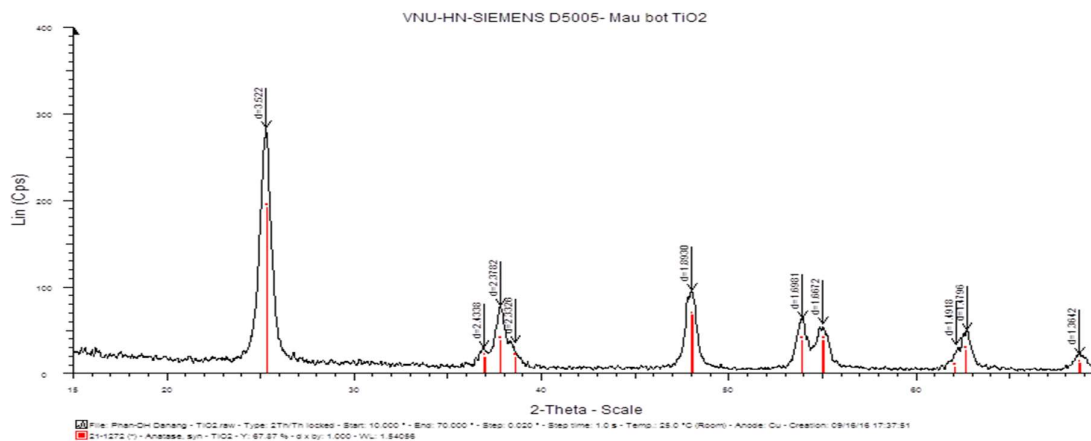
$$v_{APTS} = \frac{m}{\rho} = 3,2 \text{ (ml)}$$

150 %kl APTS/TNTs: lấy 4,8 ml dung dịch APTS trong dung dịch chứa 3g ống nano TiO₂ tương đương 150 %kl APTS/TNTs

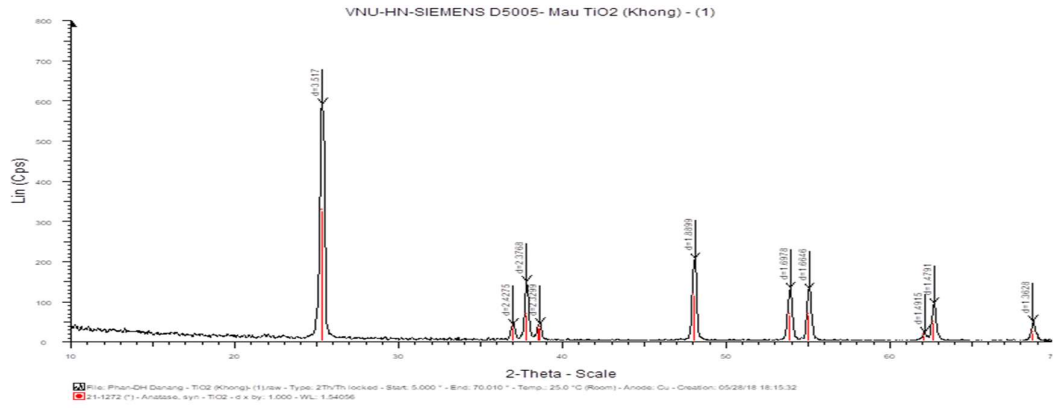
200 %kl APTS/TNTs: lấy 6,4ml dung dịch APTS trong dung dịch chứa 3g ống nano TiO₂ tương đương 200 %kl APTS/TNTs.

Phụ lục 2. Phổ XRD của các mẫu ống nano TiO₂ sau khi tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ nung 400, 900 và 1000°C

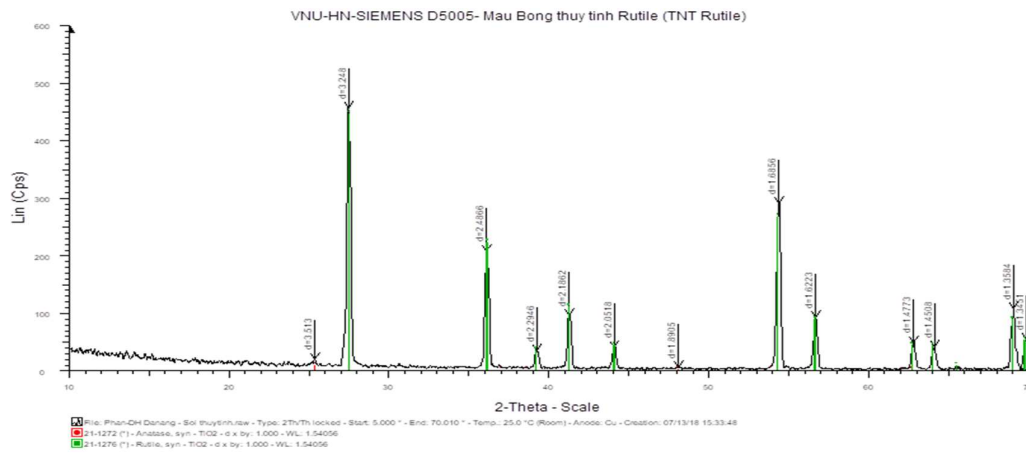
- ở 400°C



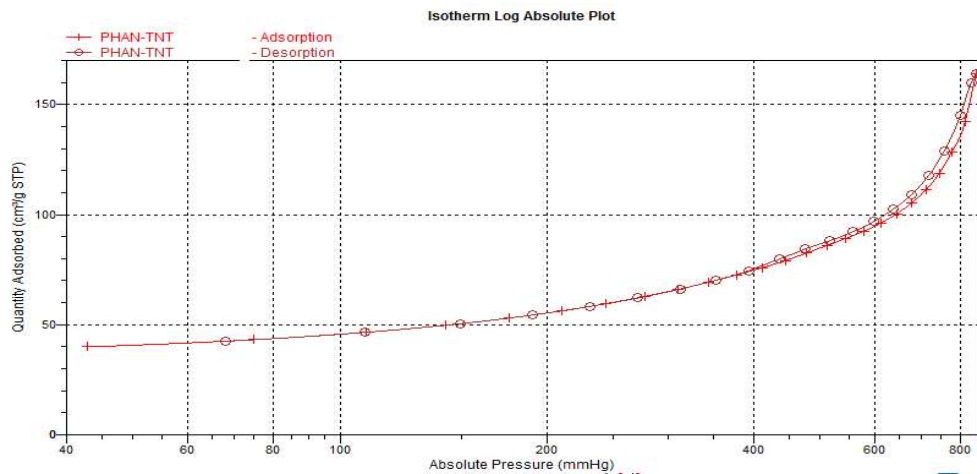
- ở 900°C

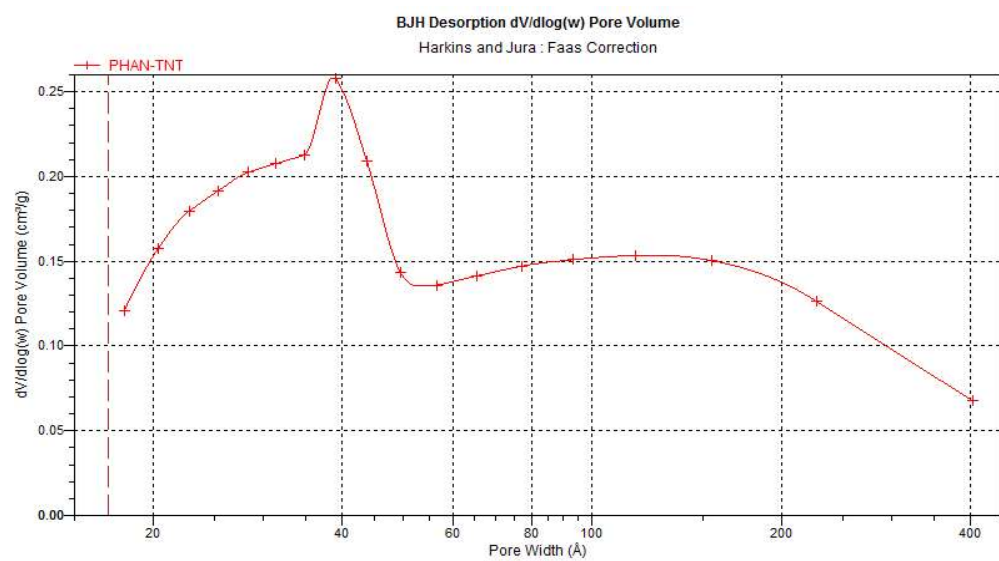
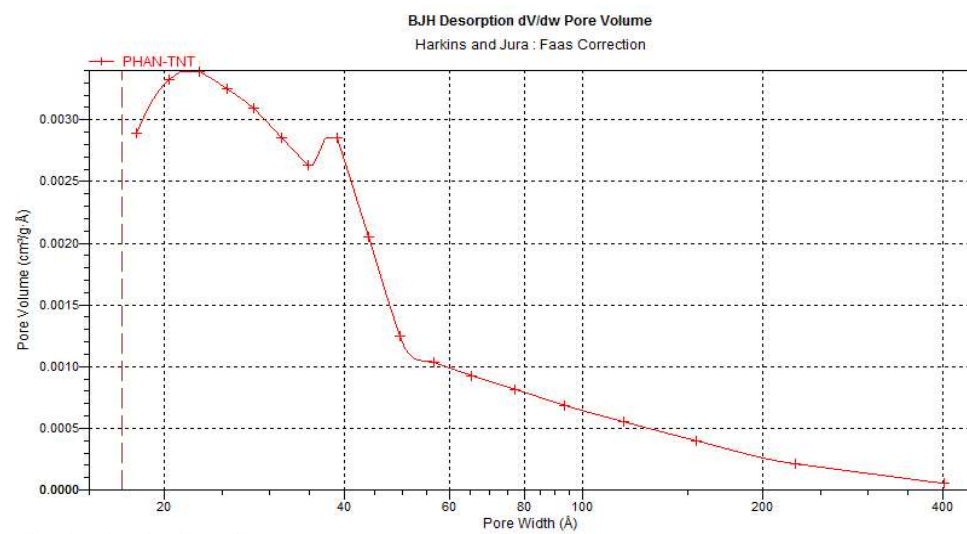


- ở 1000°C

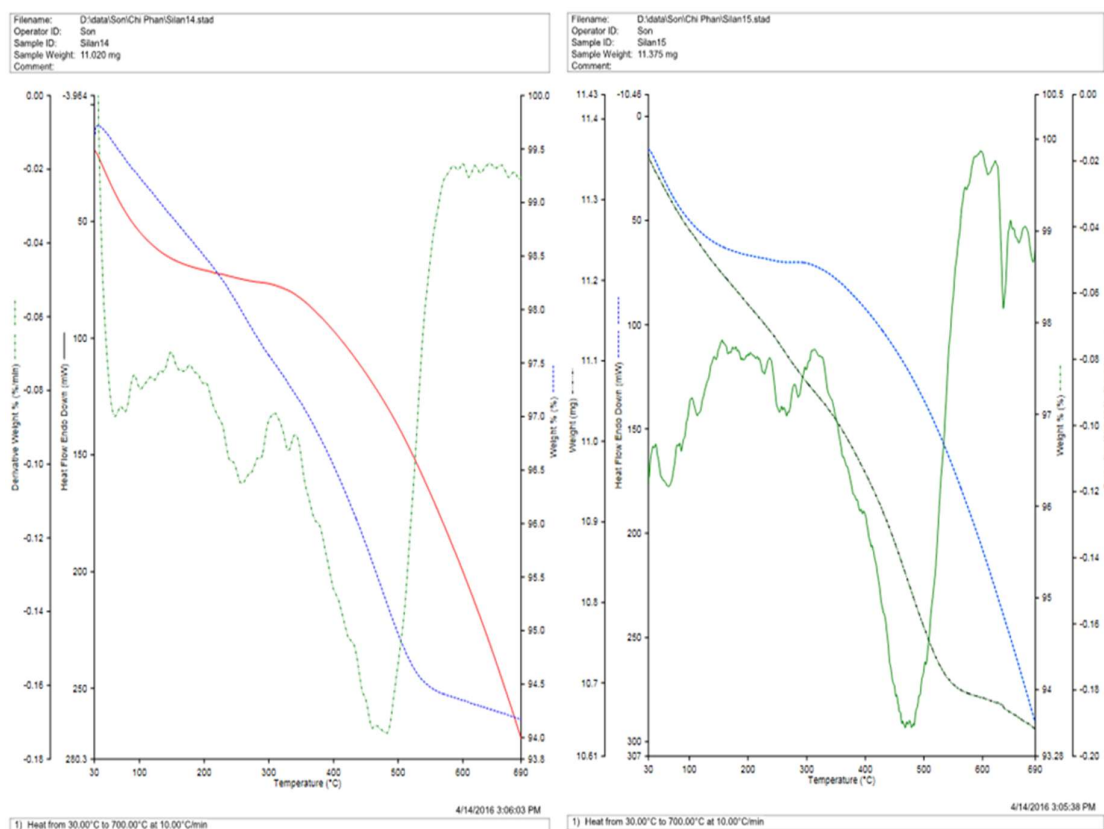


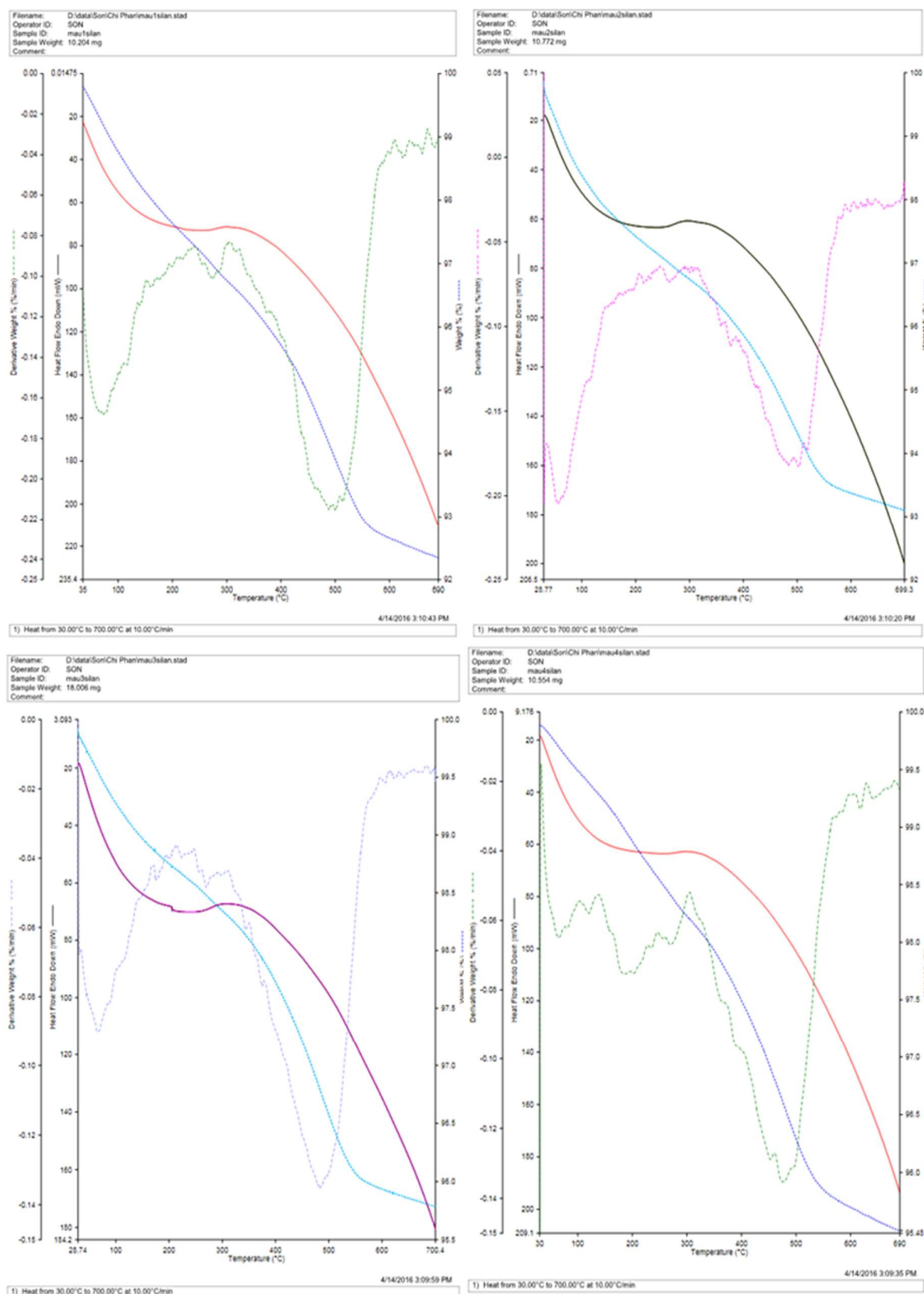
Phụ lục 3. Kết quả phân tích diện tích bề mặt BET của ống nano TiO₂



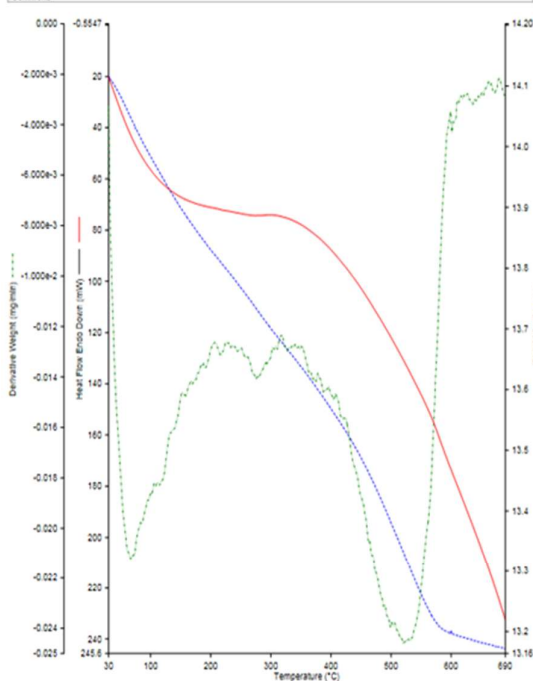


Phụ lục 4. Kết quả phân tích giản đồ TG và đường vi phân khối lượng của các mẫu





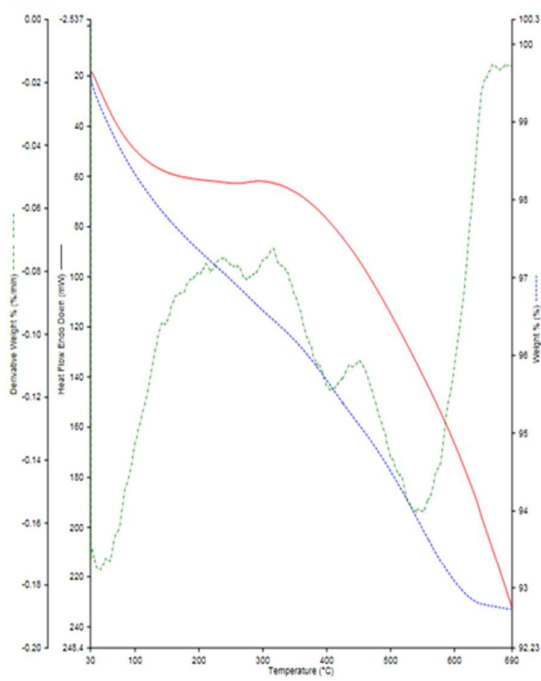
Filename: D:\data\Son\Chi Pharm\maufislan.stad
 Operator ID: SON
 Sample ID: maufislan
 Sample Weight: 14.126 mg
 Comment:



1) Heat from 30.00°C to 700.00°C at 10.00°C/min

4/14/2016 3:09:13 PM

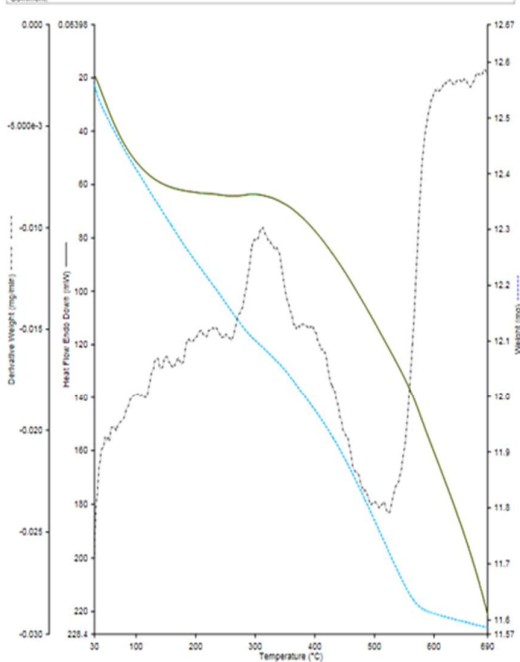
Filename: D:\data\Son\Chi Pharm\maufislan.stad
 Operator ID: SON
 Sample ID: maufislan
 Sample Weight: 16.202 mg
 Comment:



1) Heat from 30.00°C to 700.00°C at 10.00°C/min

4/14/2016 3:08:13 PM

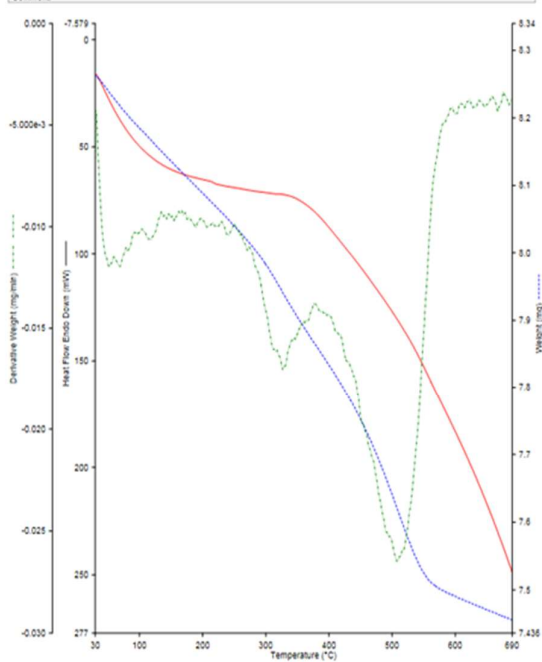
Filename: D:\data\Son\Chi Pharm\maufislan.stad
 Operator ID: SON
 Sample ID: maufislan
 Sample Weight: 12.599 mg
 Comment:



1) Heat from 30.00°C to 700.00°C at 10.00°C/min

4/14/2016 3:08:30 PM

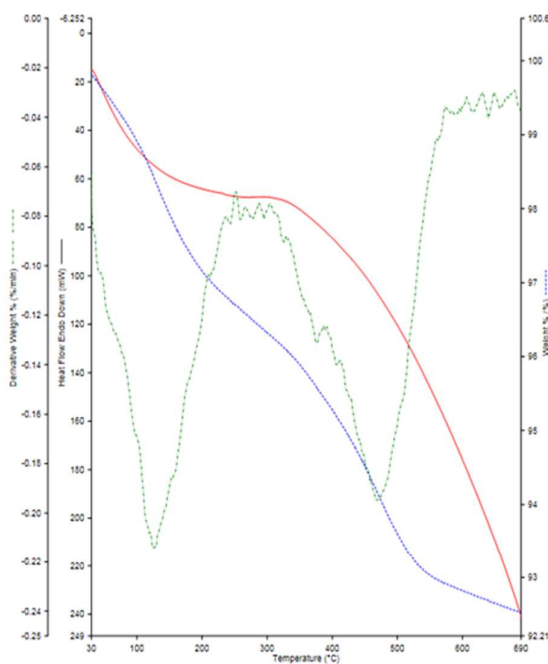
Filename: D:\data\Son\Chi Pharm\Siand.stad
 Operator ID: Son
 Sample ID: Siand stad
 Sample Weight: 8.273 mg
 Comment:



1) Heat from 30.00°C to 700.00°C at 10.00°C/min

4/14/2016 3:07:47 PM

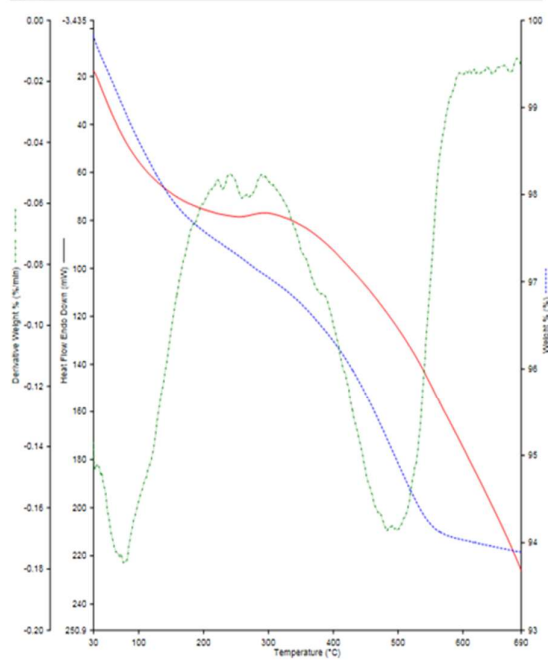
Filename: D:\data\Son\Chi Phantlan10 stad
 Operator ID: Son
 Sample ID: Silan 10
 Sample Weight: 8.684 mg
 Comment:



4/14/2016 3:07:29 PM

1) Heat from 30.00°C to 700.00°C at 10.00°C/min

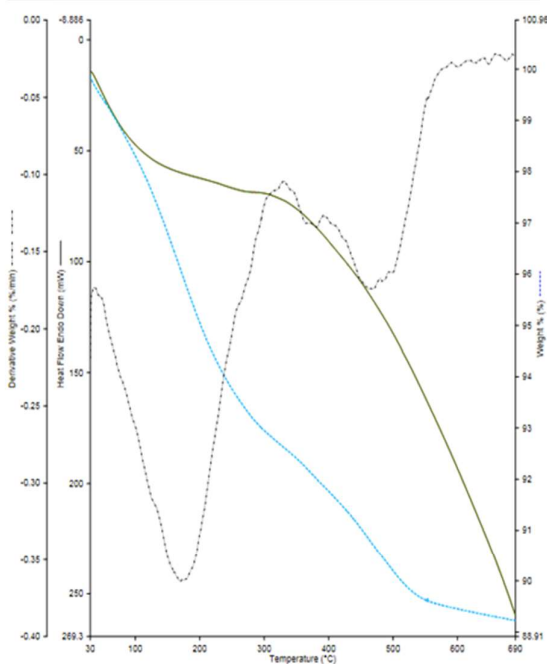
Filename: D:\data\Son\Chi Phantlan12a stad
 Operator ID: Son
 Sample ID: Silan 12a
 Sample Weight: 19.798 mg
 Comment:



4/14/2016 3:06:42 PM

1) Heat from 30.00°C to 700.00°C at 10.00°C/min

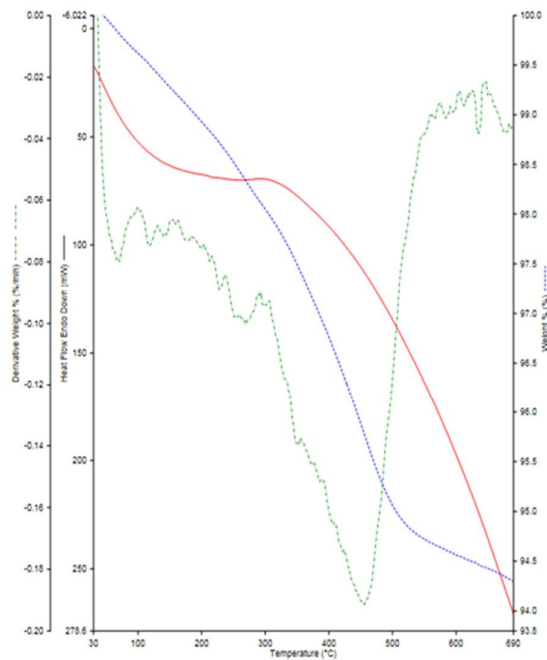
Filename: D:\data\Son\Chi Phantlan11a stad
 Operator ID: Son
 Sample ID: Silan 11a
 Sample Weight: 14.144 mg
 Comment:



4/14/2016 3:07:07 PM

1) Heat from 30.00°C to 700.00°C at 10.00°C/min

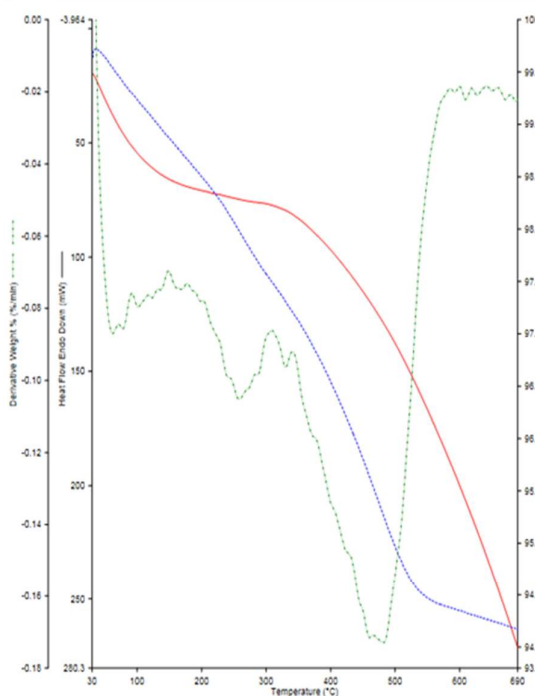
Filename: D:\data\Son\Chi Phantlan13 stad
 Operator ID: Son
 Sample ID: Silan 13
 Sample Weight: 9.398 mg
 Comment:



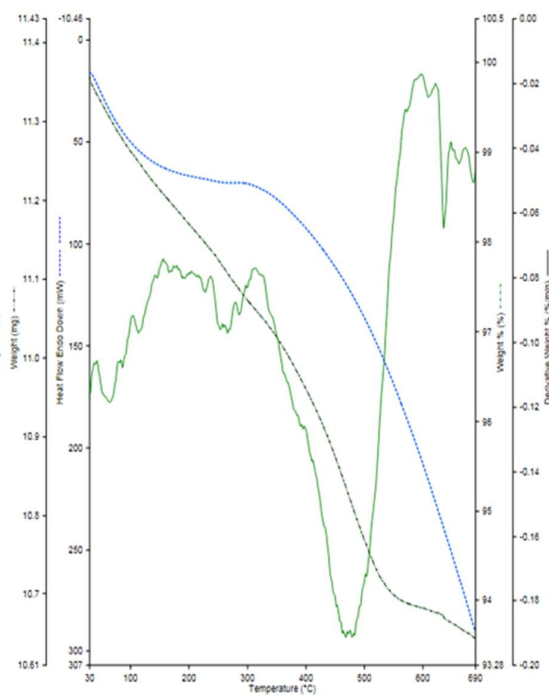
4/14/2016 3:06:25 PM

1) Heat from 30.00°C to 700.00°C at 10.00°C/min

Filename: D:\data\Son\Chi Phan\Sian14.stad
 Operator ID: Son
 Sample ID: Sian14
 Sample Weight: 11.020 mg
 Comment:



Filename: D:\data\Son\Chi Phan\Sian15.stad
 Operator ID: Son
 Sample ID: Sian15
 Sample Weight: 11.375 mg
 Comment:



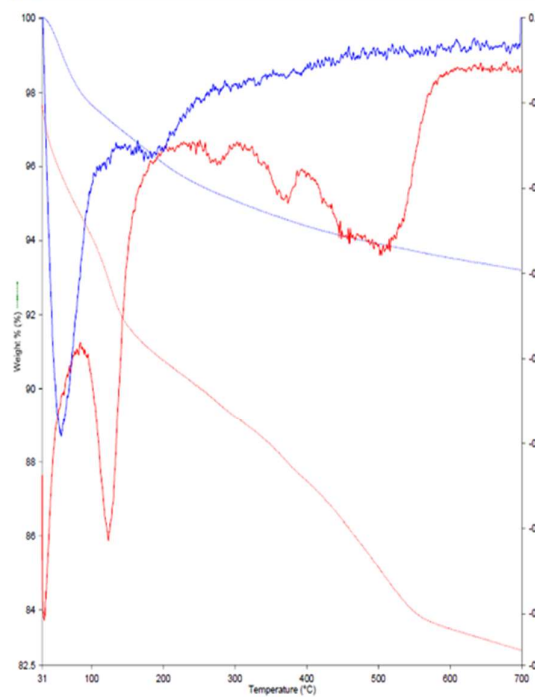
1) Heat from 30.00°C to 700.00°C at 10.00°C/min

4/14/2016 3:06:03 PM

1) Heat from 30.00°C to 700.00°C at 10.00°C/min

4/14/2016 3:05:38 PM

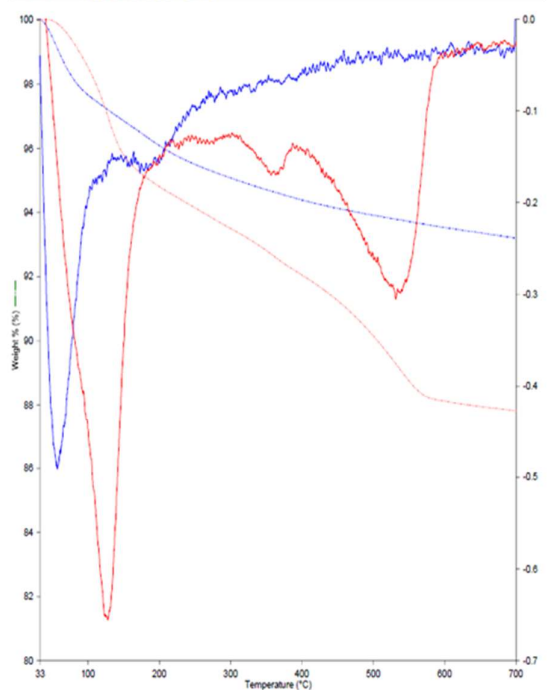
Filename: D:\data\Phan\TN\1s-1.stad
 Operator ID: Son
 Sample ID: TN1s-1
 Sample Weight: 10.456 mg
 Comment:



1) Heat from 30.00°C to 700.00°C at 10.00°C/min

9/29/2016 1:33:06 PM

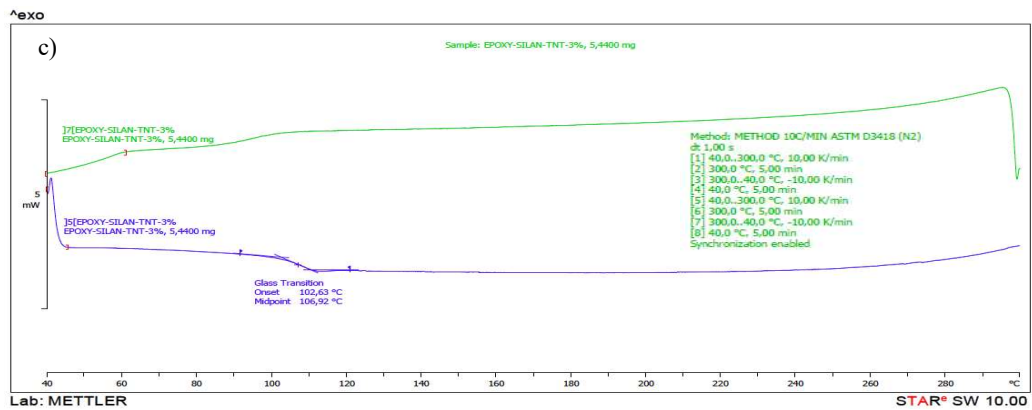
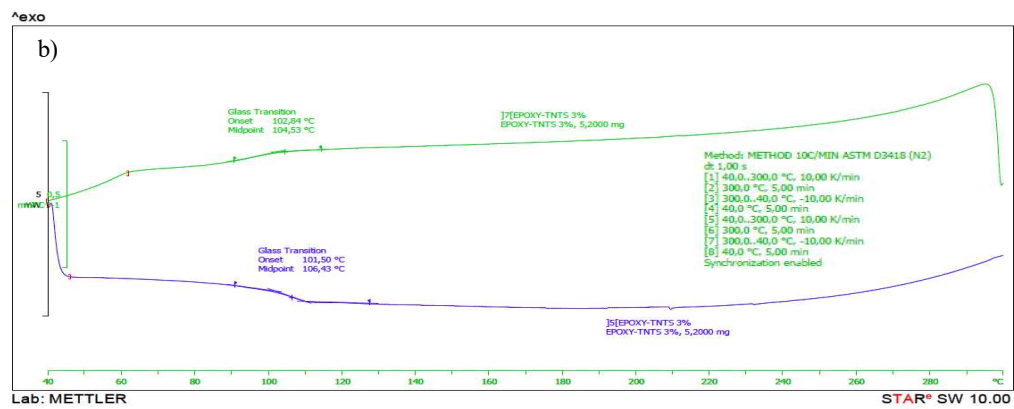
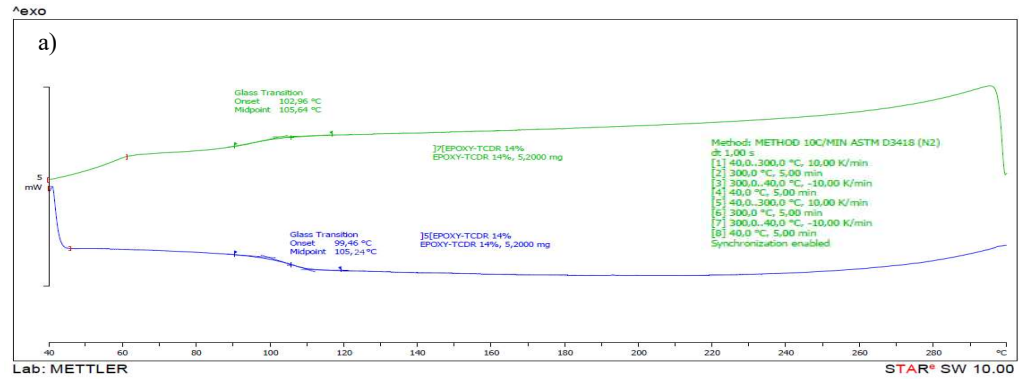
Filename: D:\data\Son\B-2016\Chi Phan\TN1s150%.stad
 Operator ID: DUY
 Sample ID: TN1s150%
 Sample Weight: 9.416 mg
 Comment: Chi Phan-DO TGA-TN1s150%

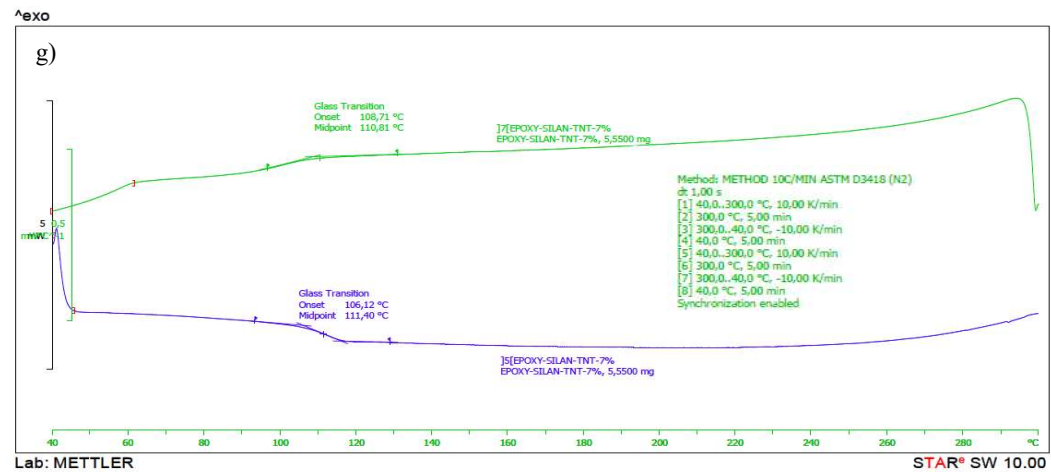
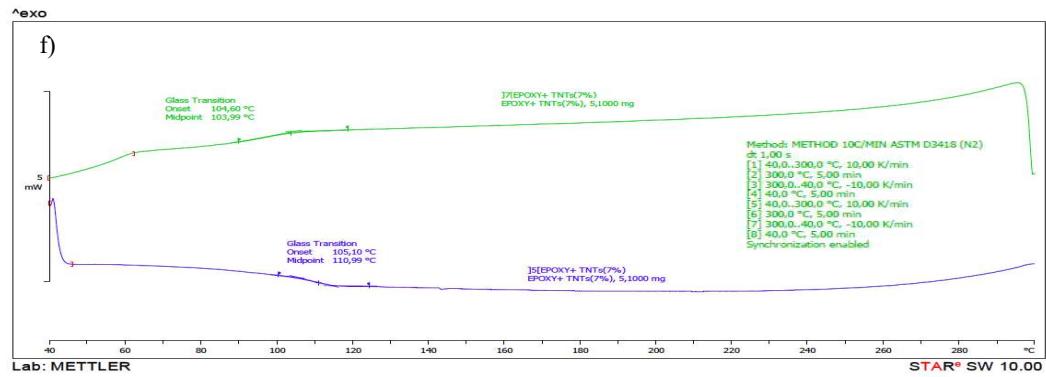
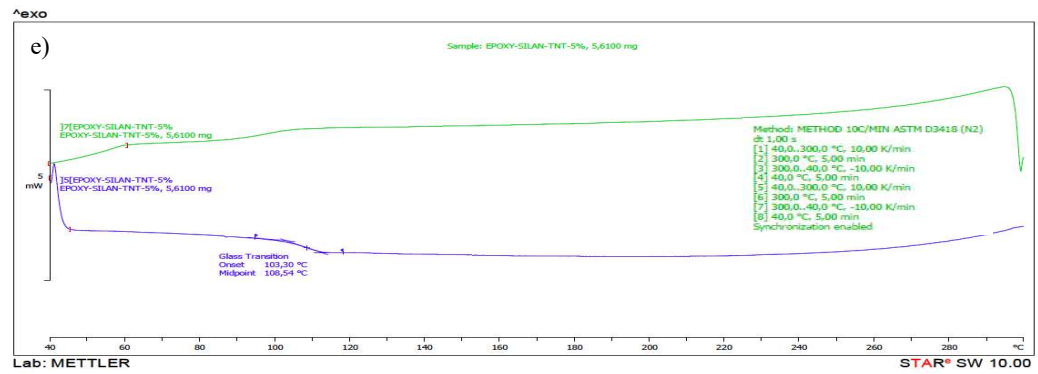
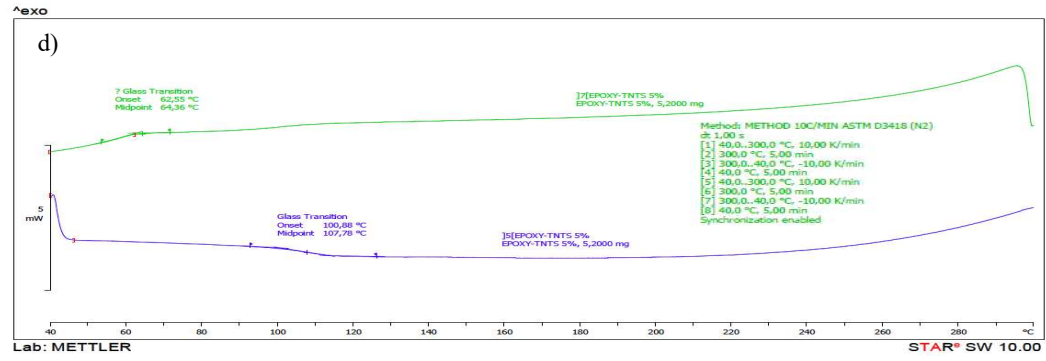


1) Heat from 30.00°C to 900.00°C at 10.00°C/min

9/29/2016 10:42:40 AM

Phụ lục 5. Kết quả phân tích giản đồ DSC





Phụ lục 6. Xây dựng mô tả toán học cho hàm mục tiêu [111]

Bảng 6.1. Hiệu suất gắn của 20 mẫu với tỉ lệ % kl [APTS]/[TNTs] khác nhau, nhiệt độ và thời gian khác nhau.

STT		X ₁ (% kl)	X ₂ (°C)	X ₃ (phút)	E _g	STT		X ₁ (% kl)	X ₂ (°C)	X ₃ (phút)	E _g
2 ^k	1	+	+	+	5,029	2 ^k	11	0	-α	0	3,795
	2	-	+	+	4,397		12	0	+α	0	5,475
	3	+	-	+	5,687		13	0	0	-α	3,276
	4	-	-	+	3,670		14	0	0	+α	4,595
	5	+	+	-	4,351	n _o	15	0	0	0	5,228
	6	-	+	-	3,402		16	0	0	0	5,473
	7	+	-	-	4,661		17	0	0	0	5,332
	8	-	-	-	2,966		18	0	0	0	5,309
2 ^k	9	-α	0	0	2,860		19	0	0	0	5,329
	10	+α	0	0	5,230		20	0	0	0	5,279

Với độ lệch chuẩn của các mẫu dao động từ 1 đến 5 % (0,01 đến 0,05) so với E_g.

Phụ lục 6.1. Hàm mục tiêu hiệu suất gắn**a. Tính các hệ số b trong phương trình hồi quy**

Với phương án quy hoạch quay cấp hai, các hệ số b áp dụng công thức:

$$b_0 = a_1 \sum_{i=1}^{20} y_i - a_2 \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^{20} x_{ji}^2 y_i \quad b_j = a_3 \sum_{i=1}^{20} x_{ji} y_i, j = 1:k \quad (6.1)$$

$$b_{ji} = a_4 \sum_{i=1}^{20} x_{ji} x_{li} y_i, l \neq j, l = 1:k \quad b_{jj} = a_5 \sum_{i=1}^{20} x_{ji}^2 y_i + a_6 \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^{20} x_{ji}^2 y_i - a_7 \sum_{i=1}^{20} y_i$$

Trong đó, giá trị các hằng số a được tra ứng với k = 3, α = 1,682 [1] ta được:

$$a_1 = 0,1663 \quad a_2 = 0,0568 \quad a_3 = 0,0732 \quad a_4 = 0,125$$

$$a_5 = 0,0625 \quad a_6 = 0,0069 \quad a_7 = 0,0568$$

Thay hệ số a và vào (6.1) ta có các hệ số b:

$$b_0 = -20,584 \quad b_1 = 0,101 \quad b_2 = 0,406 \quad b_3 = 0,014$$

$$b_{12} = -0,532.10^{-3} \quad b_{13} = 8,3.10^{-8} \quad b_{23} = -0,475.10^{-5} \quad b_{11} = -0,170$$

$$b_{22} = -0,002 \quad b_{33} = -0,206.10^{-6}$$

b. Kiểm tra ý nghĩa của các hệ số

$$\text{Kiểm tra ý nghĩa hệ số b theo chuẩn Student (t): } t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} \quad (6.2)$$

So sánh t_j với t_{p(f)}. Trong đó:

+ $t_p(f)$: chuẩn Student tra bảng ứng với xác suất tin cậy p và bậc tự do $f = n_0 - 1$

+ b_j là hệ số trong phương trình hồi quy đã chọn

+ S_{b_j} là độ lệch của các hệ số b_j

Nếu $t_j > t_p(f)$ thì hệ số b_j có nghĩa

Nếu $t_j < t_p(f)$ thì hệ số b_j bị loại khỏi phương trình hồi quy

Độ lệch của các hệ số b trong phương trình hồi quy: $S_{b_j} = \sqrt{S_{b_j}^2}$ (6.3)

Phương sai của các hệ số b trong phương trình hồi quy

$$\begin{aligned} S_{b_0}^2 &= a_1 S_{th}^2 & S_{b_j}^2 &= a_3 S_{th}^2 \\ S_{b_{ij}}^2 &= a_4 S_{th}^2 & S_{b_{jj}}^2 &= (a_5 + a_6) S_{th}^2 \end{aligned} \quad (6.4)$$

Phương sai tái hiện của từng thí nghiệm: $S_{th}^2 = \frac{\sum_{u=1}^6 (y_u^0 - \bar{y}^0)^2}{n_0 - 1}$ (6.5)

Bảng 6.2. Giá trị để tính phương sai tái hiện (S_{th}^2)

n_0	y_u^0	$ y_u^0 - \bar{y}^0 $	$(y_u^0 - \bar{y}^0)^2$	$S_{th}^2 = 0,0338$
1	5,228	0,097	0,00941	
2	5,473	0,148	0,02190	
3	5,332	0,007	0,00005	
4	5,309	0,016	0,00026	
5	5,329	0,004	0,00002	
6	5,279	0,046	0,00212	

Tính chuẩn Student (t) bằng cách thay thế hệ số b và sai số của các hệ số b tương ứng vào công thức (6.4) ta được giá trị t_j :

$$\begin{aligned} t_0 &= 274,580 & t_{12} &= 81,85 \cdot 10^{-3} & t_{11} &= 3,51 \\ t_1 &= 13,472 & t_{13} &= 1,28 \cdot 10^{-5} & t_{22} &= 4,135 \\ t_2 &= 5,415 & t_{23} &= 73,08 \cdot 10^{-5} & t_{33} &= 42,564 \cdot 10^{-6} \\ t_3 &= 18,676 \end{aligned}$$

Tra bảng $t_p(f)$ với $p = 0,05$; $f = n_0 - 1 = 5$; $t_{0,05}(5) = 2,57$. Các giá trị t_{12} , t_{13} , t_{23} , $t_{33} < t_p(f)$ nên các hệ số b_{12} , b_{13} , b_{23} , t_{33} bị loại khỏi phương trình. Vậy phương trình hồi quy có dạng

$$\hat{y} = -20,584 + 0,101x_1 + 0,406x_2 + 0,014x_3 - 0,170x_1^2 + 0,002x_2^2$$

c. Kiểm tra sự tương thích của phương trình hồi quy với thực nghiệm

Sau khi kiểm tra mức ý nghĩa của các hệ số, chúng tôi nhận thấy số hệ số có

nghĩa là 6 với số thí nghiệm $N = 20$ nên tiến hành kiểm tra sự phù hợp của nó với mô hình thực nghiệm

$$\text{Kiểm tra theo tiêu chuẩn Fisher (F): } F_{tt} = \frac{S_{du}^2}{S_{th}^2} \quad (6.6)$$

$$\text{Trong đó } S_{tt}^2 \text{ là phương sai tương thích: } S_{tt}^2 = \frac{S_{du} - S_{th}}{f_{tt}} \quad (6.7)$$

Với f_{tt} là bậc tự do ứng với phương sai tương thích: $f_{tt} = f_{du} - f_{th} = N - L - (n_0 - 1)$

S_{th}^2 là tổng bình phương độ lệch so với giá trị trung bình các thí nghiệm tại tâm.

$$S_{du} = \sum_{i=1}^{20} (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (6.8)$$

$$S_{th} = \sum_{i=1}^6 (y_u^0 - \bar{y}^0)^2 \quad (6.9)$$

Bảng 6.3. Giá trị để tính S_{du}

N	y	$\hat{y}$	$ y_i - \hat{y}_i $	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
1	3,402	3,621	0,219	0,0480
2	2,860	2,977	0,117	0,0137
3	3,670	3,468	0,202	0,0408
4	3,795	4,338	0,543	0,2949
5	3,276	3,318	0,042	0,0018
6	2,966	2,632	0,334	0,1116
7	4,661	4,522	0,139	0,0193
8	5,230	5,262	0,032	0,0010
9	5,475	5,082	0,393	0,1544
10	4,595	4,702	0,107	0,0115
11	4,351	4,446	0,095	0,0090
12	5,029	5,256	0,227	0,0515
13	5,687	5,362	0,325	0,1056
14	4,397	4,430	0,033	0,0011
15	5,228	5,320	0,092	0,0085

16	5,473	5,320	0,153	0,0234
17	5,332	5,320	0,012	0,0001
18	5,309	5,320	0,011	0,0001
19	5,329	5,320	0,009	0,0001
20	5,279	5,320	0,041	0,0017

$$S_{\text{dur}}=0,898; S_{\text{th}}=0,034$$

Theo (6.8), (6.9) ta tính được: $S_{\text{tt}}^2 = 0,096$ (với $f_{\text{tt}} = 20 - 6 - (6 - 1) = 9$);
 $F_{\text{tn}}=2.83$

$$\text{Tra } F_{1-p}(f_1, f_2) = F_{0,95}(9, 5) = 4,95.$$

Với $f_1 = N - 1 - (n_o - 1) = 9$: bậc tự do của S_{tt}^2

$$f_2 = n_o - 1 = 5: \text{ bậc tự do của } S_{\text{th}}^2$$

So sánh F và F_{1-p} ta thấy: $F < F_{1-p}$

Vậy với phương trình hồi quy phù hợp với thực nghiệm.

Phụ lục 6.2. Hàm mục tiêu độ thể ăn mòn

Bảng 6.4. Nồng độ các chất, độ pH và thể ăn mòn 31 tổ hợp mẫu.

STT		X ₁ (g/l)	X ₂ (g/l)	X ₃ (g/l)	X ₄	E _{ăm}	STT		X ₁ (g/l)	X ₂ (g/l)	X ₃ (g/l)	X ₄	E _{ăm}
2^k	1	-	-	-	-	-0,40	2k	17	-α	0	0	0	-0,38
	2	+	-	-	-	-0,42		18	+α	0	0	0	-0,39
	3	-	+	-	-	-0,39		19	0	-α	0	0	-0,32
	4	+	+	-	-	-0,41		20	0	+α	0	0	-0,34
	5	-	-	+	-	-0,42		21	0	0	-α	0	-0,36
	6	+	-	+	-	-0,43		22	0	0	+α	0	-0,38
	7	-	+	+	-	-0,37		23	0	0	0	-α	-0,50
	8	+	+	+	-	-0,38		24	0	0	0	+α	-0,42
	9	-	-	-	+	-0,32	n_o	25	0	0	0	0	-0,31
	10	+	-	-	+	-0,32		26	0	0	0	0	-0,33
	11	-	+	-	+	-0,39		27	0	0	0	0	-0,31
	12	+	+	-	+	-0,39		28	0	0	0	0	-0,32
	13	-	-	+	+	-0,28		29	0	0	0	0	-0,33
	14	+	-	+	+	-0,24		30	0	0	0	0	-0,31
	15	-	+	+	+	-0,31		31	0	0	0	0	-0,32
	16	+	+	+	+	-0,30							

Với độ lệch chuẩn của các mẫu dao động từ 2 đến 4 % (0,02 đến 0,04) so với $E_{\bar{a}.m}$

a. Chọn dạng phương trình hồi quy

Tương tự ta chọn phương trình hồi quy có dạng:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{44}x_4^2$$

Trong đó, giá trị các hằng số a được tra ứng với $k = 4$, $\alpha = 2$ [1] ta được:

$$\begin{array}{llll} a_1 = 0,1428 & a_2 = 0,0357 & a_3 = 0,0417 & a_4 = 0,0625 \\ a_5 = 0,0312 & a_6 = 0,0037 & a_7 = 0,0357 & \end{array}$$

b. Tính các hệ số b trong phương trình hồi quy

Thay hệ số a vào (6.1) ta có các hệ số b:

$$\begin{array}{lll} b_0 = -0,62152 & b_{12} = 0 & b_{11} = -0,00023 \\ b_1 = 0,00375 & b_{13} = 0,00018 & b_{22} = -0,00056 \\ b_2 = 0,01266 & b_{23} = -0,028 & b_{33} = -0,00212 \\ b_3 = -0,00223 & b_{14} = 0,00048 & b_{44} = -0,0138 \\ b_4 = 0,11480 & b_{24} = -0,00667 & \\ & b_{34} = 0,005 & \end{array}$$

c. Kiểm tra ý nghĩa của các hệ số

Bảng 6.5. Giá trị để tính S_{th}^2

n_0	y_u^0	$ y_u^0 - \bar{y}^0 $	$(y_u^0 - \bar{y}^0)^2$	$S_{th}^2 = 0,0005$
1	-0,31	0,0086	0,0001	
2	-0,33	0,0114	0,0001	
3	-0,31	0,0086	0,0001	
4	-0,32	0,0014	0,0000	
5	-0,33	0,0114	0,0001	
6	-0,31	0,0086	0,0001	
7	-0,32	0,0014	0,0000	

Tính chuẩn Student (t) bằng cách thay thế hệ số b và sai số của các hệ số b tương ứng vào công thức (6.2) ta được giá trị t_1 :

$$\begin{array}{lll} t_0 = 3288 & & \\ t_1 = 36,764 & t_{12} = 0 & t_{11} = -1,78 \\ t_2 = 124,117 & t_{13} = 1,440 & t_{22} = -4,341 \\ t_3 = -21,863 & t_{23} = -22,400 & t_{33} = -16,434 \\ t_4 = 112,549 & t_{14} = 3,840 & t_{44} = 106,98 \end{array}$$

$$t_{24} = -53,360$$

$$t_{34} = 40$$

Tra bảng $t_p(f)$ với $P = 0,05$; $f = n_0 - 1 = 6$

$$t_{0,05}(6) = 2,45$$

Các giá trị t_{12} , t_{13} , t_{14} , $t_{11} < t_p(f)$ nên các hệ số b_{12} , b_{13} , b_{14} và b_{11} bị loại khỏi phương trình.

Vậy phương trình hồi quy có dạng:

$$y = -0,622 + 0,004x_1 + 0,013x_2 - 0,002x_3 + 0,65x_4 - 0,028x_2x_3 - 0,007x_2x_4 + 0,005x_3x_4 - 0,001x_2^2 - 0,002x_3^2 - 0,014x_4^2$$

d. Kiểm tra sự tương thích của phương trình hồi quy với thực nghiệm

Dựa vào công thức (6.6), (6.7), với các số liệu để tính phương sai dư (bảng 15.2). Kiểm tra sự tương thích theo tiêu chuẩn Fisher (F)

Bảng 6.6. Giá trị để tính S_{dr}

N	y	$\hat{y}$	$ y_i - \hat{y}_i $	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
1	-0,39	-0,39	0	0
2	-0,40	-0,4	0	0
3	-0,42	-0,43	0,01	0,0001
4	-0,39	-0,4	0,01	0,0001
5	-0,30	-0,32	0,02	0,0004
6	-0,36	-0,37	0,01	0,0001
7	-0,38	-0,36	0,02	0,0004
8	-0,21	-0,23	0,02	0,0004
9	-0,37	-0,38	0,01	0,0001
10	-0,42	-0,38	0,04	0,0016
11	-0,34	-0,33	0,01	0,0001
12	-0,43	-0,44	0,01	0,0001
13	-0,38	-0,33	0,05	0,0025
14	-0,35	-0,32	0,03	0,0009
15	-0,28	-0,30	0,02	0,0004
16	-0,50	-0,51	0,01	0,0001
17	-0,39	-0,38	0,01	0,0001

N	y	$\hat{y}$	$ y_i - \hat{y}_i $	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
18	-0,31	-0,33	0,02	0,0004
19	-0,32	-0,33	0,01	0,0001
20	-0,41	-0,40	0,01	0,0001
21	-0,32	-0,33	0,01	0,0001
22	-0,38	-0,39	0,01	0,0001
23	-0,42	-0,42	0	0
24	-0,38	-0,37	0,01	0,0001
25	-0,31	-0,32	0,01	0,0001
26	-0,33	-0,32	0,01	0,0001
27	-0,31	-0,32	0,01	0,0001
28	-0,32	-0,32	0	0
29	-0,33	-0,32	0,01	0,0001
30	-0,31	-0,32	0,01	0,0001
31	-0,32	-0,32	0	0

$$S_{du}^2 = 0,0087 ; \quad S_{th}^2 = 0,0005$$

Theo (6.6), (6.7) ta tính được : $S_{tt}^2 = 5,85 \cdot 10^{-4}$ (với $f_{tt} = 31 - 11 - (7-1) = 14$)

$$F_{tn} = 1,17$$

Tra $F_{1-p}(f_1, f_2) = F_{0,95}(14,6) = 3,95$.

Với $f_1 = N - 1 - (n_o - 1) = 14$: bậc tự do của S_{tt}^2

$$f_2 = n_o - 1 = 6 ; \text{ bậc tự do của } S_{th}^2$$

So sánh F_{tn} và F_{1-p} ta thấy : $F_{tn} < F_{1-p}$

Vậy phương trình hồi quy (6.2) phù hợp với thực nghiệm