

ẢNH HƯỞNG CỦA Zn ĐẾN ĐẶC TÍNH ĐIỆN HÓA VÀ KHẢ NĂNG CHỐNG HÀ CỦA LỚP PHỦ ETHYL SILICATE

Đến tòa soạn 10-05-2024

Trương Anh Khoa¹, Lê Thị Nhung¹, Phan Minh Phương¹, Phạm Đức Thịnh¹,
Nguyễn Ngọc Linh¹, Nguyễn Thị Thu Hương², Nguyễn Hoàng^{1*}

¹*Viện Nghiên cứu và Ứng dụng công nghệ Nha Trang,
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

²*Học viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

*Email:nguyenhoangnt77@gmail.com

SUMMARY

EFFECT OF Zn ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES AND ANTI-FOULING ABILITY OF ETHYL SILICATE COATINGS

Traditional antifouling coatings include paint layers: anti-corrosion primer, intermediate paint and antifouling paint. To overcome the difficulty of bonding between paint layers, a coating that integrates antifouling and anti-corrosion capabilities in the same coating on an ethyl silicate binder has been researched. In the pigment mixture including spherical Zn, flake ZnAl and Cu₂O, the effect of spherical Zn content (30 wt%, 40 wt% and 50 wt%) on anti-corrosion properties was investigated by electrochemical impedance spectroscopy and polarization curves. The results after 30 days of soaking in 3.5 wt% NaCl showed that the total resistance of the coatings increased, and the corrosion resistance of the coating with 50 wt% Zn content reached the highest efficiency, the impedance module reaches the value 50,2 kΩ.cm². The polarization curve method also confirmed the corrosion protection of the integrated coatings following a cathodic protection mechanism. Antifouling test results in natural seawater environment after 2 months of testing showed that, with appropriate Zn content (30 wt% Zn), an integrated coating with the lowest fouling density was created in the research samples, the coating surface only shows a biofouling film, the surface is still visible under the fouling layer%. Test results show that the integrated coating has the ability to prevent settlement and inhibit the growth of marine microorganisms for 2 months.

Keywords: Integrated coating, EIS, antifouling, anticorrosion, ethyl silicate.

1. MỞ ĐẦU

Trong môi trường biển, ăn mòn điện hóa và ô nhiễm sinh học đều có ảnh hưởng xấu đến cơ sở hạ tầng và thiết bị kim loại, tạo ra một vấn đề toàn cầu về phát triển biển [1]. Do đó, các chủ đề nghiên cứu phổ biến hiện nay là ngăn chặn sự ăn mòn điện hóa do các hóa chất trong ngành

công nghiệp đại dương (H⁺, Cl⁻ và O₂) gây ra và các căn sinh học biển do sự bám dính và phát triển của vi khuẩn và sinh vật biển gây ra [2].

Để bảo vệ bề mặt kim loại khỏi sự ăn mòn và chống hà bám, phương pháp sử dụng lớp phủ trên bề mặt kim loại là phương pháp hiệu quả và phổ biến. Thông thường,

một hệ sơn chống hà thường có từ 3 đến 4 lớp sơn, bao gồm từ 1 đến 2 lớp sơn lót (sơn chống ăn mòn), tiếp theo là sơn trung gian nhằm tạo liên kết giữa lớp sơn lót và lớp phủ ngoài cùng, và cuối cùng là lớp sơn chống hà phủ bên ngoài có tác dụng chống bám bẩn sinh học. Tuy nhiên, các lớp phủ truyền thống thường có một chức năng duy nhất: chống hà hoặc chống ăn mòn. Trong quá trình phát triển các lớp phủ chống hà (ví dụ, lớp phủ giải phóng chất bẩn, lớp phủ năng lượng bề mặt thấp, lớp phủ kháng protein và lớp phủ chống hà sinh học) [3, 4], mối quan tâm chính là tính năng chống hà của chúng; trong khi hiệu suất ăn mòn được bỏ qua. Tương tự, tính năng chống hà thường không được xem xét khi thiết kế lớp phủ chống ăn mòn [5, 6]. Những hạn chế về thiết kế này tạo ra lớp phủ chỉ có một chức năng duy nhất; do đó, cần phải sơn nhiều lớp để đạt được đặc tính chống hà và chống ăn mòn. Để khắc phục điều này, cho đến nay, nhiều phương pháp chống hà và chống ăn mòn được tích hợp (integrated antifouling and anticorrosion coatings (IAACs)) trong cùng một lớp phủ đã được nghiên cứu và công bố [3, 7-10].

Các phương pháp thường được sử dụng để giải quyết vấn đề bám bẩn sinh học, bao gồm chống hà vật lý, chống hà sinh học và chống hà hóa học. Trong đó, việc sử dụng lớp phủ chống hà hóa học là một trong những phương pháp chống hà được sử dụng phổ biến nhất hiện nay, đòi hỏi ít nhân lực và vật lực hơn, đồng thời là phương pháp hiệu quả và lâu dài nhất để ngăn chặn sự hấp phụ của vi sinh vật và sinh vật lớn [11].

Lớp phủ có chứa pigment có chức năng chống ăn mòn Zn có hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn cao trên nền thép theo cơ chế bảo vệ cathodic và rào cản, trong đó cơ chế bảo vệ cathodic là do sự tiếp xúc điện giữa các hạt kẽm [12]. Vì vậy, việc kết hợp Zn cùng với pigment chống hà

trong cùng một lớp phủ là một hướng nghiên cứu đang được quan tâm. Trong các loại pigment có chức năng diệt khuẩn, pigment Cu_2O được sử dụng trong hầu hết các loại sơn chống hà ngày nay và được xem là chất diệt khuẩn chiếm ưu thế trên thị trường do đặc tính kháng khuẩn vốn có của nó [13].

Ảnh hưởng của chất tạo màng đến hiệu quả sử dụng của các pigment trong lớp phủ tích hợp đóng vai trò quan trọng [2]. Chất tạo màng sơn phủ vô cơ có cơ chế bảo vệ chống ăn mòn chính là bảo vệ hàng rào, cung cấp rào cản vật lý chống lại sự xâm nhập của các loại ăn mòn vào lớp phủ như nước và các ion khác nhau, trong đó ethyl silicat được sử dụng phổ biến nhất ở dạng dung dịch trong dung môi hữu cơ [14]. Chất tạo màng này có thể phản ứng với các hạt kẽm trong màng phủ để hình thành nền kẽm silicat bao quanh các hạt kẽm. Đồng thời, chất tạo màng trên nền silicat có thể phản ứng hoá học với nền thép, kết quả tạo ra sự bám dính tuyệt vời với nền thép và khả năng chịu mài mòn tốt của màng sơn khô [15].

Nhằm hiểu rõ hơn về hiệu quả chống ăn mòn và chống hà của lớp phủ tích hợp Zn và Cu_2O , trong bài báo này, lớp phủ tích hợp khả năng chống ăn mòn và chống hà đã được điều chế bằng cách phối trộn hỗn hợp Zn và Cu_2O vào trong chất tạo màng ethyl silicate. Ảnh hưởng của hàm lượng Zn dạng cầu đến đặc tính điện hóa của lớp phủ ethyl silicate đã được nghiên cứu. Đồng thời khả năng chống bám bẩn sinh học của lớp phủ tích hợp cũng đã được thử nghiệm trong môi trường nước biển tự nhiên.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu

Tấm thép CT3 kích thước $10 \times 15 \times 0,2 \text{ cm}^3$ được sử dụng làm kim loại nền. Ethyl silicate 40 (TEOS), ethanol, HCl 37%, Cu_2O dạng hình khối có kích thước 5-7

µm được mua từ công ty Jinan Finer Chemical Co., Ltd; bột mica được cung cấp bởi công ty Hebei Chida Manufacture and Trade Co., Ltd. Ppigment kèm hình cầu có kích thước hạt trung bình từ 5-7 µm (Công ty sơn Jotun, Việt Nam).

2.2. Chế tạo lớp phủ

Mẫu thép CT3 được tẩy dầu mỡ trong dung dịch kiềm nóng, tẩy gỉ trong HCl và tạo nhám bằng giấy nhám 600 trước khi sơn phủ. Chất tạo màng ethyl silicate được điều chế bằng phương pháp sol-gel, với thành phần phần trăm khối lượng bao gồm: 39,5 wt% ethanol, 1,57 wt% H₂O, 0,019 wt% HCl, 42,32 wt% bột mica và 16,59 wt% TEOS. Dung dịch chất tạo màng sau khi được điều chế được để yên trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Thành phần và tỉ lệ pigment bao gồm: Cu₂O và hàm lượng Zn cầu được trình bày ở Bảng 1. Dung dịch sơn được điều chế bằng cách khuấy trộn hỗn hợp pigment vào trong dung dịch chất tạo màng cho đến khi dung dịch sơn không còn vón cục, lọc dung dịch sơn qua lưới lọc cỡ 60 và tiến hành phủ lên bề mặt kim loại nền bằng phương pháp nhúng. Lớp phủ được để khô ở nhiệt độ phòng trong 7 ngày, sau đó tiến hành phân tích đặc tính chống ăn mòn và chống bám bẩn sinh học của lớp phủ. Độ dày của lớp phủ là 90 ± 10 µm.

Bảng 1. Phần trăm khối lượng của các pigment trong các mẫu dung dịch sơn

Thành phần pigment (wt%)	Mẫu			
	A1	A2	A3	A4
Zn cầu	50	30	40	50
Cu ₂ O	0	5	5	5

2.3. Phương pháp phân tích

Phân tích tổng trở điện hóa trên bề mặt lớp phủ được thực hiện bằng thiết bị Autolab PGSTAT 204N. Một hệ thống tế bào ba điện cực đã được sử dụng cho tất

cả các thí nghiệm. Hệ thống được lắp ráp với điện cực bạch kim làm điện cực so sánh, mẫu thử làm điện cực làm việc và điện cực Ag/AgCl làm điện cực tham chiếu.

Phân cực DC được sử dụng để nghiên cứu mật độ dòng ăn mòn (*i_{corr}*) và thế ăn mòn (*E_{corr}*) của các lớp phủ. Điện áp được quét trong khoảng ±150 mV đối với điện thế mạch hở (OCP) với tốc độ quét là 0,01 V/s.

Mật độ dòng ăn mòn thu được bằng kỹ thuật ngoại suy Tafel ở mức ±50 mV xung quanh OCP. Phép đo EIS được thực hiện trên diện tích mẫu phủ là 3,46 cm² trong dung dịch NaCl 3,5 wt% ở dải tần số 100 kHz-0,01 Hz. Biên độ của điện thế xoay chiều là 10 mV đến 0 trên OCP. Đối với mỗi mẫu, phân tích được thực hiện ba lần để đảm bảo độ lặp lại của phép đo và dữ liệu thu được được điều chỉnh và phân tích đường cong tổng trở bằng phần mềm Nova 2.0.

Khả năng chống bám bẩn sinh học được thử nghiệm tự nhiên trong môi trường nước biển. Mẫu được thử nghiệm tại khu vực Đàm Báy thuộc đảo Hòn Tre, Nha Trang trong thời gian từ 01/2024-3/2024. Mẫu được ngâm trong nước biển và cách mặt nước 1 mét. Thông số về môi trường nước biển tại vị trí ngâm mẫu có pH = 8,0 - 8,3; T (°C) = 25,5 - 30,7; độ mặn (%) = 3,5 - 3,6. Độ che phủ bề mặt được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D 6990, 2011 [16] được sử dụng để đánh giá hiệu quả chống bám bẩn.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

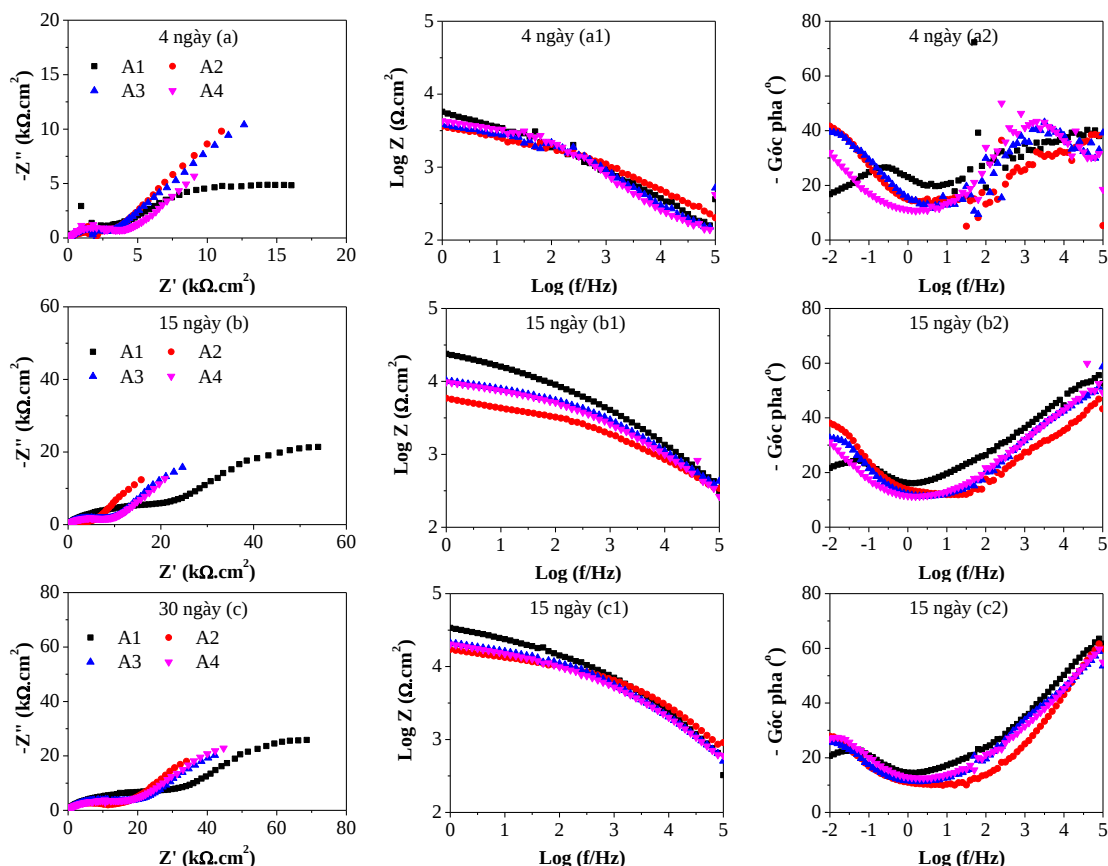
3.1. Phổ tổng trở điện hóa

Hiện nay, phổ tổng trở điện hóa được xem là kỹ thuật điện hóa thiết yếu trong nghiên cứu khoa học vật liệu để kiểm tra và giám sát quá trình ăn mòn của lớp phủ. Phổ tổng trở điện hóa của các lớp phủ ethyl silicate có các hàm lượng Zn cầu khác

nhau được biểu diễn ở Hình 1 theo các thời gian ngâm khác nhau. Với bán kính hình bán nguyệt lớn hơn liên quan đến đặc tính chống ăn mòn tốt hơn của lớp phủ [17], sau 4 ngày ngâm trong NaCl 3,5 wt%, mẫu A1 có bán kính hình bán nguyệt lớn nhất. Điều này cho thấy khả năng bảo vệ chống ăn mòn của Zn cầu và hợp kim ZnAl là khá tốt trong lớp phủ ethyl silicate. Đối với các mẫu A2, A3 và A4, hình bán nguyệt ở miền tần số cao thể hiện trở kháng và điện dung của lớp phủ cho thấy xuất hiện quá trình chuyển điện tích giữa lớp phủ và dung dịch [18]. Ngoài ra, đường thẳng có góc 45° so với

trục hoành cho thấy có sự khuếch tán của dung dịch điện ly vào trong lòng lớp phủ [19]. Điều này cho thấy, lớp phủ tích hợp có hỗn hợp pigment Zn cầu và ZnAl dạng vảy đã xuất hiện sự khuếch tán của dung dịch điện ly vào trong lòng lớp phủ trong những ngày đầu ngâm.

Sau 15 và 30 ngày ngâm, bán kính hình bán nguyệt của các mẫu có xu hướng lớn dần, hiện tượng này có thể là do sản phẩm ăn mòn hình thành trong quá trình oxi hóa kẽm đã lấp đầy các lỗ rỗng trong lớp phủ, làm ma trận lớp phủ kín khít hơn, từ đó hạn chế sự xâm nhập của dung dịch điện ly và làm tăng trở kháng.

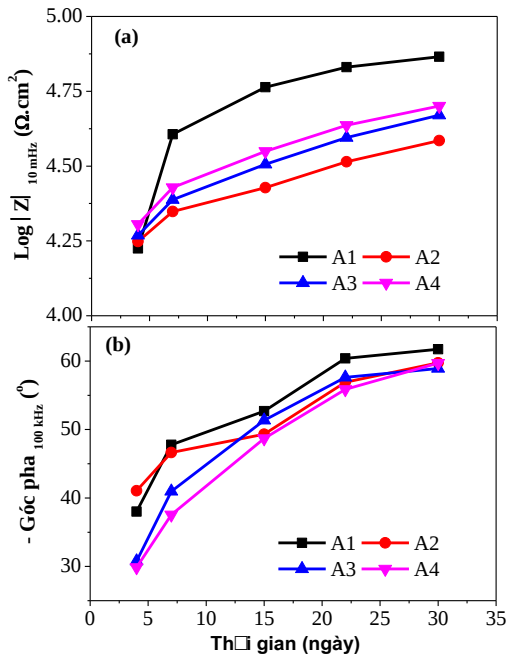


Hình 1. Đồ thị Nyquist (a) và đồ thị Bode theo tổng trở (b) và góc pha (c) của các lớp phủ tích hợp khi ngâm trong NaCl 3,5 wt% theo các thời gian khác nhau

Một thông số có thể được xem xét để đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ là điện trở tổng được đặc trưng bởi modul trở kháng ở tần số thấp [20]. Kết quả phân tích modul trở kháng ở Hình 2a cho thấy, khi hàm lượng Zn cầu

thấp nhất (30 wt% - mẫu A2) thì lớp phủ có modul trở kháng thấp nhất so với mẫu A3 và A4 trong suốt quá trình thí nghiệm. Khi hàm lượng Zn cầu tăng lên, giá trị modul của lớp phủ cũng tăng theo. Điều này cho thấy hàm lượng Zn cầu trong lớp

phủ đóng vai trò khá quan trọng trong việc bảo vệ chống ăn mòn. Khả năng tiếp xúc điện giữa các hạt kẽm trong lớp phủ đã tạo ra cơ chế bảo vệ catod, hàm lượng Zn cao đã kéo dài thời gian bảo vệ chống ăn mòn, và đồng thời cũng tạo ra rào cản vật lý khi sản phẩm ăn mòn lấp đầy trong ma trận lớp phủ, từ đó ngăn cản sự thẩm thấu của dung dịch điện ly vào trong lòng lớp phủ.



Hình 2. Modul trở kháng (a) ở tần số thấp 10 mHz và góc pha (b) ở tần số cao 100 kHz của các lớp phủ sau 30 ngày ngâm trong NaCl 3,5 wt %.

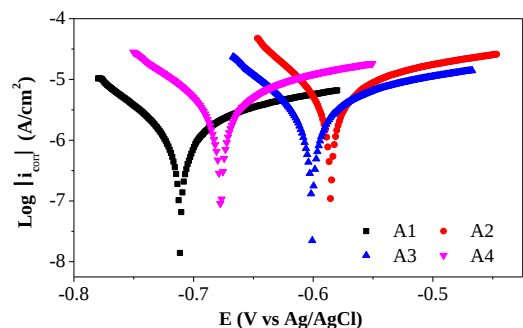
Đồ thị biểu diễn góc pha ở tần số cao (100 kHz) theo thời gian ngâm có thể cho biết hiệu suất bảo vệ của lớp phủ. Góc pha càng âm (càng gần -90°) thì lớp phủ càng có khả năng chống sự xâm nhập của dung dịch điện ly hơn. Kết quả thu được từ biểu đồ Bode ở Hình 2b cho thấy góc pha của các mẫu đều tăng cao (dịch chuyển về phía âm hơn) theo thời gian ngâm. Điều này có thể được giải thích là do điện trở của lớp phủ tăng cao, dòng điện có xu hướng đi qua điện dung của lớp phủ làm cho góc pha âm hơn, do dòng điện đi qua tụ điện lệch pha 90° so với điện áp [12]. Kết quả này cho thấy trong 30 ngày ngâm

trong NaCl 3,5 wt%, lớp phủ tích hợp có khả năng kìm hãm sự khuếch tán của chất điện ly vào trong lớp phủ.

Để nghiên cứu hành vi bảo vệ chống ăn mòn và xu hướng ăn mòn của các lớp phủ tích hợp, kết quả khảo sát bằng phương pháp đo đường cong phân cực được thảo luận tiếp theo.

3.2. Đường cong phân cực

Phương pháp đo đường cong phân cực được sử dụng để xác định tốc độ ăn mòn và thế ăn mòn của kim loại, cũng như hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ. Kết quả đo đường cong phân cực của các lớp phủ tích hợp có các hàm lượng Zn khác nhau được thể hiện ở Hình 3. Kết quả cho thấy mẫu A1 (50 wt% Zn, không có Cu_2O) có giá trị thế ăn mòn gần với điện thế âm tối thiểu -735 mV (Ag/AgCl), một tiêu chí phổ biến được sử dụng cho các lớp phủ kẽm, đã được chọn làm tiêu chí để bảo vệ catot [21]. Đối với lớp phủ tích hợp, khi hàm lượng Zn ở mức thấp nhất (mẫu A2 - 30 wt% Zn) thế ăn mòn dịch chuyển sang phía dương hơn. Điều này cho thấy mẫu A2 chiếm ưu thế về hành vi rào cản vật lý đối với việc bảo vệ catod. Điều này có thể là do hàm lượng Zn quá thấp để bảo vệ lớp phủ theo cơ chế hy sinh. Khi tăng hàm lượng Zn lên 40 wt% và 50 wt% thì thế ăn mòn của lớp phủ có xu hướng dịch chuyển về phía âm hơn, mẫu A4 (50 wt% Zn) thể hiện hành vi hy sinh nhiều hơn.



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

Xu hướng ăn mòn của kim loại có thể được xác định thông qua giá trị thế ăn mòn E_{corr} . Kết quả xác định thế ăn mòn của các lớp phủ ở Bảng 2 cho thấy, khi tăng hàm lượng Zn từ 30 wt% lên 50 wt% thì giá trị E_{corr} giảm xuống tương ứng là -585.11 mV và -677,7 mV. Như vậy khả năng bảo vệ chống ăn mòn của mẫu A4 (mẫu có hàm lượng Zn cao nhất) cao hơn so với các mẫu A2 và A3 đối với lớp phủ tích hợp. Ngoài ra có thể quan sát, độ dốc anod (β_a) tăng khi tăng hàm lượng Zn, điều này gắn liền với sự giảm dần về tốc độ hòa tan trên phản ứng anod. Kết quả này ngụ ý rằng, khi tăng hàm lượng Zn trong lớp phủ thì quá trình hòa tan kẽm sẽ giảm dần trong quá trình tiếp xúc với dung dịch điện ly. Điều này có thể là do quá trình khuếch tán chất điện phân vào lớp phủ bị hạn chế do sự ngăn cản của sản phẩm ăn mòn. Lúc này lớp phủ sẽ được bảo vệ bởi hai cơ chế luân phiên: cơ chế bảo vệ catod do trạng thái hy sinh của Zn và cơ chế rào cản của sản phẩm ăn mòn.

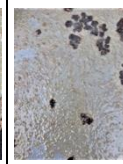
3.3. Thử nghiệm khả năng chống bám bẩn

Khả năng chống bám bẩn của lớp phủ tích hợp được thử nghiệm trong môi trường nước biển ở độ sâu cách mặt nước 1 m. Kết quả thử nghiệm sau 2 tháng ngâm được trình bày ở Hình 4 cho thấy, mặc dù lớp phủ không tích hợp độc tố chống hà (mẫu A1 không chứa Cu_2O) thể hiện đặc tính chống ăn mòn khá tốt trong kỹ thuật phân tích điện hóa nhưng bề mặt lớp phủ không chống lại được sự xâm nhập và bám bẩn của vi sinh vật biển trong môi

trường nước biển tự nhiên. Sau 2 tháng thử nghiệm, bề mặt mẫu A1 đã xuất hiện sự định cư và phát triển các sản phẩm của bám bẩn sinh học, bao gồm hà và động vật rêu. Kích thước cấu trúc hình trụ của hà bám có đường kính khoảng 0,5 - 1 cm, chiều cao của động vật rêu lên đến 2 cm. Độ che phủ bề mặt của hà và động vật rêu chiếm khoảng 65%. Đối với 3 lớp phủ tích hợp: A2, A3 và A4, sau 2 tháng thử nghiệm, bề mặt cả 3 lớp phủ đều chưa xuất hiện hà bám hay động vật rêu, mà chỉ xuất hiện màng bám bẩn sinh học của các phân tử hữu cơ, chẳng hạn như protein, polysaccharides. Ở lớp phủ A3 (40 wt% Zn) số điểm của vi sinh vật biển gắn kết và định cư xuất hiện trên bề mặt ít hơn nhiều so với mẫu A4 (50 wt% Zn). Độ che phủ bề mặt của mẫu A3 và A4 tương ứng là 6% và 15%. Mẫu A4 có độ che phủ bám bẩn nhiều hơn có thể là do hàm lượng Zn quá cao có thể làm thay đổi sự phân tán của các pigment, làm hạn chế sự tiếp xúc của độc tố Cu_2O với vi sinh vật biển, từ đó làm giảm hiệu quả chống hà bám của lớp phủ. Như vậy có thể thấy, ở mẫu A2 có hàm lượng Zn 30 wt%, hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn của Zn và khả năng chống hà của Cu_2O đã tạo ra lớp phủ có khả năng ngăn ngừa bám bẩn sinh học. Mặc dù Cu_2O làm suy giảm hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn khi được tích hợp với lớp phủ Zn qua sự giảm modul trở kháng ở kỹ thuật phân tích điện hóa (Hình 2a), tuy nhiên Cu_2O vẫn thể hiện hiệu quả chống hà trong thời gian 2 tháng tiếp xúc với môi trường nước biển.

Bảng 2. Các thông số ăn mòn của các lớp phủ tích hợp trong 15 ngày tiếp xúc với NaCl 3,5 wt %.

Mẫu	E_{corr} (mV vs Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
A1	-710,83	0,66324	105,45	230,96	13700
A2	-585,11	2,2759	84,406	201,87	3282,6
A3	-601,51	1,3151	95,284	213,48	6287,9
A4	-677,7	1,8233	114,46	209,97	5099,6

Thời gian ngâm	A1	A2	A3	A4
0 tháng				
2 tháng				

Hình 4. Kết quả thử nghiệm khả năng chống bám bẩn của lớp phủ tích hợp có các hàm lượng Zn khác nhau sau 2 tháng ngâm trong nước biển tự nhiên.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, lớp phủ tích hợp khả năng chống ăn mòn và chống hà trong cùng một lớp phủ trên nền chất tạo màng ethyl silicate đã được nghiên cứu, trong đó ảnh hưởng của hàm lượng Zn cần đến đặc tính của lớp phủ tích hợp đã được khảo sát. Kết quả phân tích đặc tính chống ăn mòn bằng phương pháp kỹ thuật điện hóa cho thấy, khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ tích hợp tốt hơn khi hàm lượng Zn trong lớp phủ cao hơn.

Kết quả phân tích đường cong phân cực của lớp phủ có hàm lượng Zn cao hơn cũng xác nhận khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ bằng cơ chế bảo vệ catod. Thử nghiệm tự nhiên trong 2 tháng ở môi trường biển cho thấy lớp phủ tích hợp có hàm lượng Zn thích hợp (30 wt% Zn) làm tăng hiệu quả chống hà, ngăn cản sự định cư và kim hãm sự phát triển của vi sinh vật biển. Kết quả nghiên cứu phân nano cho thấy tiềm năng của lớp phủ tích hợp trong việc bảo vệ kim loại nền trong môi trường biển. Tuy nhiên, để đánh giá đầy đủ khả năng chống ăn mòn và chống hà của lớp phủ khi tích hợp, cần kéo dài thời gian thử nghiệm trong môi trường

biển tự nhiên. Các đặc tính cơ học, hình thái bề mặt và tốc độ giải phóng độc tố của lớp phủ tích hợp đang được tiếp tục nghiên cứu.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện từ nguồn kinh phí đề tài 7 hướng của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số VAST07.03/24-25.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Jin, H., J. Wang, L. Tian, M. Gao, J. Zhao, and L. Ren, (2022). Recent advances in emerging integrated antifouling and anticorrosion coatings. *Materials Design*, **213**, 110307.
- [2] Pourhashem, S., A. Seif, F. Saba, E.G. Nezhad, X. Ji, Z. Zhou, X. Zhai, M. Mirzaee, J. Duan, and A. Rashidi, (2022). Antifouling nanocomposite polymer coatings for marine applications: A review on experiments, mechanisms, and theoretical studies. *Journal of Materials Science Technology*, **118**, 73-113.
- [3] Xie, Q., J. Pan, C. Ma, and G. Zhang, (2019). Dynamic surface antifouling: mechanism and systems. *Soft Matter*, **15**(6), 1087-1107.
- [4] Ding, R., S. Chen, J. Lv, W. Zhang, X.-d. Zhao, J. Liu, X. Wang, T.-j. Gui, B.-j. Li, and Y.-z. Tang, (2019). Study on graphene modified organic anti-corrosion coatings: A comprehensive review. *Journal of Alloys Compounds*, **806**, 611-635.
- [5] Pourhashem, S., F. Saba, J. Duan, A. Rashidi, F. Guan, E.G. Nezhad, and B. Hou, (2020). Polymer/Inorganic nanocomposite coatings with superior corrosion protection performance: A review. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, **88**, 29-57.
- [6] Ren, B., Y. Chen, Y. Li, W. Li, S. Gao, H. Li, and R. Cao, (2020). Rational design of metallic anti-corrosion coatings based on zinc gluconate@ ZIF-8. *Chemical Engineering Journal*, **384**, 123389.

- [7] Cai, W., J. Wang, X. Quan, S. Zhao, and Z. Wang, (2018). Antifouling and anticorrosion properties of one-pot synthesized dedoped bromo-substituted polyaniline and its composite coatings. *Surface Coatings Technology*, **334**, 7-18.
- [8] Cerchier, P., L. Pezzato, C. Gennari, E. Moschin, I. Moro, and M. Dabalà, (2020). PEO coating containing copper: A promising anticorrosive and antifouling coating for seawater application of AA 7075. *Surface Coatings Technology*, **393**, 125774.
- [9] Zhang, J., S. Zhou, Y. Wang, Y. Wang, C. Wang, X. Lu, C. Mao, S. Chen, X. Lu, and L. Wang, (2019). Enhancing anti-corrosion and antifouling properties of Cu/GLC composite film for marine application. *Surface Coatings Technology*, **375**, 414-426.
- [10] Alcantara-Garcia, A., A. Garcia-Casas, and A. Jimenez-Morales, (2020). The effect of the organosilane content on the barrier features of sol-gel anticorrosive coatings applied on carbon steel. *Progress in Organic Coatings*, **139**, 105418.
- [11] Bellas, J., (2008). Prediction and assessment of mixture toxicity of compounds in antifouling paints using the sea-urchin embryo-larval bioassay. *Aquatic toxicology*, **88(4)**, 308-315.
- [12] Nguyen Hoang, Truong Anh Khoa, Phan Minh Phuong, To Thi Xuan Hang, Nguyen Van Chi, and Nguyen Thanh-Danh, (2022). Corrosion protection of carbon steel using a combination of Zr conversion coating and subsequent zinc-rich silicate coating with a flake ZnAl alloy. *Arabian Journal of Chemistry*, **15(6)**, 103815.
- [13] Selim, M.S., S.A. El-Safty, M.A. Shenashen, S.A. Higazy, and A. Elmarakbi, (2020). Progress in biomimetic leverages for marine antifouling using nanocomposite coatings. *Journal of materials chemistry B*, **8(17)**, 3701-3732.
- [14] Parashar, G., D. Srivastava, and P. Kumar, (2001). Ethyl silicate binders for high performance coatings. *Progress in Organic Coatings*, **42(1-2)**, 1-14.
- [15] Suleiman, R.K., A.M. Kumar, M.M. Rahman, F.A. Al-Badour, M.H. Meliani, and T.A. Saleh, (2020). Effect of metal oxide additives on the structural and barrier properties of a hybrid organosilicon sol-gel coating in 3.5% NaCl medium. *Progress in Organic Coatings*, **148**, 105825.
- [16] ASTM D 6990-05, Standard practice for evaluating biofouling resistance and physical performance of marine coating systems. *ASTM International: USA*, 2011.
- [17] Arunima, S.R., M.J. Deepa, C. Geethanjali, V.S. Saji, and S.M.A. Shibli, (2020). Tuning of hydrophobicity of WO₃-based hot-dip zinc coating with improved self-cleaning and anti-corrosion properties. *Applied Surface Science*, **527**, 146762.
- [18] Guler, Z., P. Erkoç, and A.S. Sarac, (2015). Electrochemical impedance spectroscopic study of single-stranded DNA-immobilized electroactive polypyrrole-coated electrospun poly (ϵ -caprolactone) nanofibers. *Materials express*, **5(4)**, 269-279.
- [19] Huang, J., (2018). Diffusion impedance of electroactive materials, electrolytic solutions and porous electrodes: Warburg impedance and beyond. *Electrochimica Acta*, **281**, 170-188.
- [20] Ma, Z., M. Sun, A. Li, G. Zhu, and Y. Zhang, (2020). Anticorrosion behavior of polyvinyl butyral (PVB)/polymethylhydrosiloxane (PMHS)/chitosan (Ch) environment-friendly assembled coatings. *Progress in organic coatings*, **144**, 105662.
- [21] Abid, M., S.M. Khan, and M.T.Z. Butt, (2022). Investigation of Cathodic Protection, Morphological, Rheological, and Mechanical Properties of Graphene/Iron Oxide Nanoparticle-Embedded Cold Galvanizing Compounds at Reduced Pigment Volume Concentration. *ACS omega*, **7(24)**, 20556-20568.